Année 1961 No d' ordre : 170

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR DE L' UNIVERSITE DE LYON**

Mention Sciences

par

François JUILLET

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L' ETUDE DES ALUMINES POREUSES OU TRES FINEMENT DIVISEES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 16 Décembre 1961

devant la Commission d' Examen :

Jury : **MM. M. PRETTRE** Président

S. TEICHNER

C. EYRAUD } Examinateurs

R. CAILLAT

Année 1961 No d' ordre : 170

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR DE L' UNIVERSITE DE LYON**

Mention Sciences

par

François JUILLET

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L' ETUDE DES ALUMINES POREUSES OU TRES FINEMENT DIVISEES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 16 Décembre 1961

devant la Commission d' Examen :

Jury : **MM.** **M. PRETTRE** Président

S. TEICHNER

C. EYRAUD } Examinateurs

R. CAILLAT

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
	COURTY	Chimie-Physique
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie Minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie Organique
	FLANDRIN	Géologie Appliquée
	JANIN	Physique Expérimentale
	BERNARD	Physique Industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie Expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie Biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie Physique Appliquée
	SARAZIN	Physique Nucléaire
	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOIDIN	Botanique

..../.....

Professeurs sans chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	DREUX	Chimie Organique
	LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique Nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	BERSILLON	Physiologie Végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	COHEN-ADAD	Chimie
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie-Biologie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT

PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE RECHERCHES SUR
LA CATALYSE

En hommage respectueux

et reconnaissant .

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0023

A Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER

PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

en témoignage de mon respect

et de ma gratitude.

A mes Parents

A ma Femme

A tous ceux qui me sont chers

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES

ALUMINES POREUSES OU TRES FINEMENT DIVISEES

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1955 à 1960 au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de LYON. Nous présentons à Monsieur le Professeur PRETTRE, correspondant de l'Académie des Sciences, l'expression de notre vive gratitude pour la bienveillante attention avec laquelle il a suivi nos travaux et la confiance qu'il nous a témoignée.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches et nous a fait bénéficier avec un grand dévouement de son expérience et de sa connaissance de la chimie du solide en critiquant et en discutant nos expériences et nos interprétations.

Ces recherches sont liées à celles d'une équipe dont nous ne pourrons jamais oublier le parfait esprit de collaboration. Animée par Monsieur le Professeur TEICHNER elle groupa en particulier Messieurs J.P. CUER et B.M. ARGHIROPOULOS dont les travaux sont cités dans ce mémoire, Mesdames J. LENOIR, J. GRILLET et P. VIRET et Monsieur DENEANNE dont la collaboration nous fut précieuse et contribua grandement à la réalisation de ce travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la direction générale du C.E.A., tout particulièrement à Messieurs SALESSE, Directeur du Département de Métallurgie, CAILLAT, Chef du Service de Chimie du Solide et ELSTON, Chef de la Section d'Etude des Réfractaires du Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY, qui ont toujours témoigné d'un vif intérêt pour nos travaux et à Monsieur Francis PERRIN, membre de l'Institut, Haut Commissaire à l'Energie Atomique qui a bien voulu nous autoriser à publier cette étude.

INTRODUCTION

Les oxydes métalliques sous forme divisée et particulièrement l'alumine très pure ont un champ d'application étendu englobant la synthèse de pierres artificielles, la fabrication de pigments, de catalyseurs ou supports de catalyseurs. Enfin l'industrie des céramiques consomme d'énormes quantités d'oxydes de degré de pureté fort variable.

Un empirisme certain a présidé aux recherches dans ces domaines jusqu'au début de notre siècle. Puis, peu à peu, s'est créée une véritable chimie du solide. Mais elle exige l'emploi d'un grand nombre de techniques et il est fréquent que les renseignements obtenus par les diverses méthodes d'investigation employées ne soient pas toujours suffisamment convergentes pour permettre l'interprétation du phénomène étudié.

Les théories de la structure cristalline se sont révélées fécondes pour l'explication de nombreuses propriétés des solides cristallins, elles inclinent cependant trop facilement à assimiler ceux-ci à des assemblages rigides présentant une certaine inertie. Or il suffit généralement d'élever de quelques centaines de degrés leur température pour qu'ils manifestent une réactivité chimique plus ou moins marquée, ou de les soumettre à une contrainte pour que leurs propriétés physiques ou mécaniques deviennent différentes de ce qu'elles étaient[54].

C'est ainsi que si l'on chauffe une poudre d'alumine au-dessous de son point de fusion, une certaine densification de la matière par un ou plusieurs processus complexes est observée[15,16]. Ceux-ci sont très souvent compliqués par des réactions chimiques ou des changements de phase. Par exemple à basse température un frittage intragranulaire caractérisé par un effondrement textural est observé, alors qu'à haute température une interpénétration des grains due au frittage intergranulaire se produit.

Ces deux phénomènes font intervenir les propriétés super-

ficielles et massiques du solide. Or l'étude des processus intervenant au cours de ces évolutions pose un certain nombre de problèmes. En effet, la pureté chimique, la connaissance exacte des propriétés physiques et même de l'histoire du produit initial sont indispensables d'autant que les paramètres permettant de suivre l'effondrement textural ou l'interpénétration des grains sont difficiles à déterminer et à mesurer. Les mécanismes provoquant un frittage intragranulaire à basse température sont facilement mis en évidence[14,37] bien que ne disposant pas de modèles théoriques simples en facilitant l'étude. Par contre, le frittage intergranulaire est plus aisément décelé et interprété bien que les mécanismes envisagés soient nombreux et reposent sur des hypothèses très simplifiées par rapport à la réalité complexe du processus[8,9,29,32,42,46,56]. Pour faciliter au maximum l'étude des modèles envisagés et accéder aux mécanismes intimes des phénomènes les auteurs ont travaillé avec des sphères d'alumine relativement grosses (1 μ à 1 mm) ce qui leur a permis de suivre et de déterminer quantitativement le frittage intergranulaire, mais beaucoup de réactions chimiques ou physiques à l'échelle du réseau demeurent encore inexpliquées.

Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution des propriétés superficielles et massiques d'alumines amorphes et cristallisées, soumises ou non à une contrainte, en fonction de divers traitements thermiques.

CHAPITRE I

MATIERES PREMIERES
et
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I . MATIERES PREMIERES

A)- Alumines cristallisées

Nous avons fixé notre choix pour cette étude sur une alumine non poreuse, présentant la plus grande pureté possible, un état cristallin connu et une taille de particules bien déterminée.

L'alumine préparée par hydrolyse des vapeurs du chlorure d'aluminium dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique convient tout particulièrement, car elle satisfait à l'ensemble des conditions exigées. En effet, CUER[11] obtient de cette façon des particules d'alumine homodispersées, sans porosité et de très grande pureté. Les deux oxydes d'aluminium cristallisés, employés pour cette étude sont dénommés D.E. et G.A.1.

L'alumine D.E. est constituée de particules sphériques de 150 Å de diamètre ayant une surface spécifique de 100 m^2/g. Elle présente une densité absolue de 3,43 et une densité apparente de 0,01. Son examen par diffraction X (planche III, cliché 1) met en évidence les raies vers 1,39 (FF); 1,80 (ff); 1,99 (FF); 2,28 (f); 2,43 (m); 2,58 (ff); 2,73 (ff) Å caractéristiques de l'alumine delta selon la terminologie de RUSSEL [43]; avec de plus un léger halo de diffusion qui révèle une phase moins bien cristallisée. Ce résultat fut confirmé par FRISBY[13] en mesurant au goniomètre la diffraction des rayons X. Du fait d'un traitement sous vide poussé à 200°C durant 2 h , cette alumine accuse une perte de poids de 3 %. Cependant elle contient encore une certaine quantité d'ions chlore qu'un chauffage à 400°C dans l'air [11] fait disparaître. Après cette opération, le produit est conservé dans un dessiccateur sous vide en présence de desséchants

tels que P_2O_5 et $(Cl\ O_4)_2\ Mg$. Ce traitement préalable a été appliqué uniquement à l'alumine D.E.

Une analyse par spectrographie d'émission d'arc, réalisée par Mme MORAND(*), révèle des traces non dosables, à la limite de sensibilité de la méthode, de quelques parties par million de fer, silicium, titane et magnésium.

L'alumine G.A.1 est également formée de particules sphériques de 350 Å de diamètre environ. Elle a une surface spécifique de 50 m^2/g. Sa densité apparente est de 0,05. Après désorption de 2 h à 200°C sous vide poussé, sa densité absolue est de 3,53. Son diagramme de diffraction X (planche II, cliché 1) révèle les raies vers 1,39 (FF); 1,53 (tf); 1,61 (tf); 1,80 (tf); 1,94 (f); 1,99 (F); 2,18 (tf); 2,30 (m); 2,43 (m); 2,58 (m); 2,73 (m); 2,85 (tf) autorisant à admettre que l'alumine G.A.1 est la variété delta contenant des traces de gamma. Cette alumine, comme la précédente, contient des ions chlore qu'un traitement thermique à 400°C dans un courant d'air élimine.

B)- Alumine amorphe

Pour la préparation d'alumine amorphe de grande pureté nous avons utilisé du méthylate d'aluminium très pur, selon la méthode décrite par TEICHNER [25,26,59]. Ce solide est porté à 150-200°C pendant 4 h dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 20°C. Au terme de cette hydrolyse lente mais totale, l'échantillon obtenu est désorbé sous vide à 200°C. Il est constitué par de l'alumine hydratée de composition $H_2O/\ Al_2O_3 = 0,6/1$. Son examen par diffraction X autorise à qualifier cette alumine d'amorphe (planche I, cliché 1) . Sa surface spécifique varie suivant la préparation entre 200 et 400 m^2/g. Le solide possède alors une texture poreuse. Les dosages microanalytiques de carbone tombent dans le domaine de l'erreur de la méthode.

(*) Mme MORAND - Ingénieur de Recherche à la Société des Electrodes de Savoie. LYON-VENISSIEUX.

II . TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A)- Balance Mc.BAIN

De nombreux solides, soumis à des traitements thermiques, subissent des variations de poids qui révèlent des transformations chimiques. S'ils sont le siège de certains processus physiques : sublimation, adsorption ou désorption, ceux-ci sont également décelés.

La balance du type Mc.BAIN que nous avons utilisée pour nos études thermogravimétriques a été décrite par MARCELLINI[34] et se compose de trois parties:

- appareils de production et de mesure de vide,
- balance et accessoires,
- conduites d'amenée de gaz.

Les seules modifications apportées sont relatives à la balance elle-même et à ses accessoires. Le tube laboratoire, la nacelle et la suspension sont en quartz pour que l'échantillon puisse être soumis à des températures élevées. Le tube laboratoire est fixé à l'enceinte contenant le ressort au moyen d'un rodage femelle refroidi par circulation d'eau. La graisse employée est de l'Apiézon T (Edwards).

Les variations de poids sont suivies au moyen d'un cathétomètre dont la précision est de l'ordre de 0,01 mm par comparaison de l'extension du ressort de silice par rapport à un point fixe avec une règle graduée en invar. Les mesures d'extension du ressort sont faites sous vide et à température ambiante pour éviter les erreurs dues à la poussée d'Archimède et à la pression radiométrique. Le poids initial de chaque échantillon est déterminé après un chauffage de 2 h à 200°C sous un vide de 10^{-6} mm Hg afin que les gaz ou les vapeurs adsorbés durant le stockage ou les manipulations soient éliminés.

Le ressort employé a une sensibilité de 1,255 mg par mm et peut supporter une charge maximale de 500 mg. Pour la mesure des pressions, des températures et pour la régulation thermique du four, nous avons employé les techniques décrites par MARCELLINI.

B)- Mesure de conductivité électrique

L'abondance de la littérature au sujet de cette technique montre combien elle est employée pour suivre les réactions entre solides ou entre solide et gaz. Depuis quelques années, elle est appliquée avec succès à l'étude du frittage particulièrement pour les composés métalliques[15,48]. Certains auteurs commencent à l'utiliser pour l'étude du frittage des oxydes, même à haute température[5,10,18,22,23,33,36,47].

ARGHIROPOULOS[1] a imaginé et réalisé une cellule de mesure de conductivité électrique permettant d'étudier soit une poudre, soit une pastille. L'échantillon est placé dans une petite cavité en quartz dont le fond est constitué par une électrode de platine. L'électrode supérieure est mobile et solidaire d'une ampoule remplie de mercure, ce qui permet d'exercer une pression constante sur l'échantillon durant l'expérience. L'ensemble électrode-ampoule coulisse dans un tube guide et l'électrode supérieure est reliée à une clef de levage par l'intermédiaire d'un fil de nylon. Surchaque électrode de platine sont soudés électriquement deux fils en chromel-alumel utilisés soit comme thermocouples pour la mesure ou la régulation de la température, soit comme conducteurs pour la détermination de la résistance faite avec un mégohmètre C.R.C. OM. 5.000 ou avec un isorhmètre LEMOUZY. Le signe de l'effet SEEBECK est observé en réalisant un gradient de température à travers l'échantillon. Les porteurs de charges, électrons ou trous positifs sont excités thermiquement de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide. L'électrode froide prend alors une charge négative ou positive suivant la nature des porteurs, électrons ou trous positifs.

Grâce à un platinage préalable de leurs extrémités les comprimés d'alumine sont assurés d'un bon contact avec les électrodes. Ce platinage est effectué dans un appareil S.E.A.V.O.M. de métallisation sous vide.

C)- Diffraction X

Dans le seul but de suivre l'évolution cristalline des divers échantillons au cours de traitements thermiques variés, nous avons utilisé la technique de diffraction des Rayons X et plus spécia-

lement la méthode DEBYE-SCHERRER. Le rayonnement K_α du cuivre(1,540 Å) filtré par une feuille de nickel a été systématiquement employé. Il est fourni par un diffractographe BAUDOIN. Les conditions de fonctionnement du tube sont de 50 mA et 30 KV. L'enregistrement photographique dans des chambres BAUDOIN de 76,85 mm de diamètre, montées sur les deux bancs optiques du diffractographe, est obtenu après 2 h d'exposition. Cette technique est la seule qui permette de mettre en évidence les raies faibles des phases cristallines des diverses variétés d'alumine grâce à l'effet cumulatif obtenu durant un temps de pose suffisamment long.

D)- Rétractométrie

Les variations des dimensions linéaires de comprimés d'alumine sous l'effet de facteurs tels que température, taux de compression, durée du traitement thermique ont été suivies avec un capteur de déplacement Philips type 9311/01 alimenté par un pont Philips type 9300. Le capteur est fixé sur un statif de la firme PRECISION MECANIQUE dont la platine est rectifiée à 0,5 μ . L'épaisseur de l'échantillon est déterminée par comparaison avec l'épaisseur d'une cale étalon de la PRECISION MECANIQUE, rectifiée à 0,01 μ sur toute la longueur. Ces appareils sont dans une salle thermostatisée à 25°C.

E)- Détermination de la densité et de la porosité

Les mesures de densité et de porosité permettent de suivre l'évolution d'une poudre ou d'un comprimé. Nous avons opéré avec un pycnomètre à débordement et employé comme liquide pycnométrique le benzène. Afin d'éliminer complètement les gaz occlus dans la poudre ou les comprimés, nous avons adopté un système (figure 1) permettant de remplir le pycnomètre sous un vide de 10^{-6} mm après avoir dégazé l'échantillon durant 2 h à 200°C. En employant le mode opératoire et le symbolisme préconisés par l'A.F.N.O.R. nous avons ainsi :

Densité absolue ρ $\qquad \rho = \frac{Mo}{V_o}$

Mo = masse du produit sec et désorbé (g)

V_o = volume absolu

Densité apparente α $\qquad \alpha = \frac{Mo}{V_\alpha} = \frac{Mo\, \rho_e}{mh - \mu}$

ρ_e = densité du liquide d_4^{25}

mh = masse de l'échantillon imbibé de benzène

μ = masse de l'échantillon immergé dans le benzène

Volume apparent V_α $\qquad V_\alpha = \frac{mh - \mu}{\rho_e}$

Porosité totale π $\qquad \pi = 100 \left(1 - \frac{\alpha}{\rho}\right)$

Porosité ouverte $\mathcal{T}\pi$ $\qquad \mathcal{T}\pi = 100 \frac{mh - Mo}{mh - \mu}$

Porosité fermée $\bar{\omega}$ $\qquad \bar{\omega} = \pi - \mathcal{T}\pi = 100 \left(\frac{mh - Mo}{mh - \mu} - \frac{\alpha}{\rho}\right)$

La pycnométrie ne permet pas de déterminer directement toutes les valeurs et μ est calculé au moyen de Mo, V_o et ρ_e

$$\mu = Mo - V_o\, \rho_e$$

F)- Compression

Pour fabriquer des comprimés d'alumine, une matrice flottante démontable à double effet a été réalisée (figure 2) par l'Usine des Eaux-Claires (Grenoble) de la S.E.C.E.M.A.E.U. Les comprimés obtenus sont extraits sans détérioration de la matrice en démontant celle-ci. Ils se présentent sous forme de parallélépipèdes droits. Deux de leurs dimensions sont celles de la matrice (20 x 3,5 mm), la troisième dépend de la quantité de poudre utilisée. En remplissant toujours la matrice avec le même poids d'alumine, environ 180 mg, la troisième dimension est d'environ 3 mm pour une pression de 4 t/cm2.

Nous avons employé une presse SECHMY pouvant développer 20 t/cm2, équipée d'un dispositif de maintien automatique de la pression. La vitesse de mise sous pression est réglée à volonté par une vanne limitant l'admission d'huile dans le cylindre, et enfin, le piston de la presse est surmonté d'un plateau à rotule.

G)- Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.

La texture d'un solide aux diverses étapes de son évolution est caractérisée, en partie par sa surface spécifique. Nous avons employé la méthode classique de détermination de l'isotherme d'adsorption d'azote à -195°C à partir de laquelle une surface spécifique se calcule aisément. L'appareil employé est celui décrit par KRIEGER[31] et utilisé par MERLIN[35].

H)- Techniques annexes

1). Appareillage pour traitements thermiques sous atmosphère contrôlée

Pour désorber les échantillons sous vide poussé à différentes températures avant la mesure de leur surface spécifique comme pour des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée, nous avons réalisé un appareil comprenant trois parties principales :

-Appareillage de production de vide poussé,
-Dispositifs de mesure de vide,
-Canalisations de verre permettant par le jeu de robinets à deux voies parallèles d'introduire des gaz et de raccorder des ampoules renfermant un poids connu des échantillons à traiter.

La régulation thermique est assurée par un montage tout ou peu, asservi par un potentiomètre Philips PR 2200 ou un régulateur Guerpillon relié à un thermocouple Pt-Pt Rh (13 %). Le dispositif représenté sur la figure 3 permet, quand cela est nécessaire, d'introduire rapidement un échantillon dans une enceinte préalablement portée à la température de l'expérience, sous vide ou sous atmosphère bien définie.

2) Appareillage pour températures comprises entre 1000 et 1600°C sous atmosphère contrôlée.

L'appareil réalisé au laboratoire est schématisé par la figure 4.

Un four à résistance apparente en platine rhodié permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 1600°C. Il est alimenté par l'intermédiaire d'un auto-transformateur Ferrix type 3044 8 A de 18 A. La température est réglée comme dans le cas précédent.
Le potentiomètre enregistreur reçoit le courant soit d'un pyromètre électronique à cellule photo-électrique Brion-Leroux type PE III 55 après amplification, soit d'un thermocouple Pt- Pt Rh (13 %).

Le laboratoire du four est constitué par un tube à fond rond en alumine étanche aux gaz (Dégussa) ou en Pythagoras. Ce tube est muni à l'autre extrémité d'une collerette plane rodée qui peut être reliée, si besoin est, par un montage en verre pyrex à un groupe à vide Edwards.

CHAPITRE II

EVOLUTION TEXTURALE ET STRUCTURALE AUX TEMPERATURES MODEREES DE L'ALUMINE AMORPHE ET DES ALUMINES CRISTALLISEES

Les solides mal cristallisés et, à la limite, amorphes possèdent un excès d'énergie réticulaire et, de ce fait des propriétés chimiques tout à fait inhabituelles. Les propriétés thermodynamiques déterminées pour les cristaux parfaits ne sont pas celles du même solide très divisé ou mal cristallisé pour lequel il n'est pas permis de négliger la contribution de l'énergie superficielle et la modification de l'énergie réticulaire. C'est ainsi que l'activité physico-chimique des solides imparfaitement cristallisés ou dotés de surfaces spécifiques élevées est plus grande que celle que présentent les mêmes solides à l'état non divisé[17]. Ainsi TEICHNER[49] a pu ramener à l'état métallique une fraction importante d'un oxyde de nickel de grande surface spécifique, en chauffant celui-ci à 400°C sous la pression de 10^{-6} mm de mercure, bien que les données thermodynamiques relatives à la dissociation de Ni O [41] exigent une pression de l'ordre de 10^{-28} mm pour que l'équilibre soit déplacé vers le nickel métallique à cette température.

Lorsqu'il s'agit d'oxydes difficilement réductibles comme l'alumine, il est improbable qu'un traitement thermique dans un vide poussé puisse ramener à l'état métallique une fraction de l'oxyde. Par contre, il n'est pas déraisonnable d'envisager la formation d'un oxyde non-stoechiométrique à déficit d'oxygène comme le devient l'oxyde de titane TiO_2, et qui serait lui aussi un semi-conducteur de type n, lors d'un tel traitement[39,45].

Afin de déterminer l'influence de la structure cristalline sur la réactivité des oxydes d'aluminium, nous avons étudié le compor-

tement à des températures variées et dans différentes conditions d'une alumine amorphe et d'alumines cristallisées.

I . ALUMINE AMORPHE

A)- Préparation de l'alumine non-stoechiométrique

Lorsque l'alumine amorphe pure et hydratée, préparée selon la méthode décrite au Chapitre I , est chauffée vers 500°C dans un vide de 10^{-6} mm, elle devient grise puis noire en quelques heures. Cette évolution n'est observée qu'à partir de 450°C. Une température nettement supérieure risquerait d'entraîner une diminution excessive de la surface spécifique et une recristallisation. Cette alumine noire est pratiquement anhydre (teneur en eau inférieure à 0,26 %) et déficitaire en oxygène.

B)- Propriétés de l'alumine non-stoechiométrique

1) Détermination du déficit en oxygène

Cette alumine noire se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et l'on observe un dégagement de gaz alors qu'il est connu que les alumines cristallisées, calcinées préalablement à 500°C ne sont pas attaquées par les acides. Dans l'acide nitrique aucun dégagement de gaz n'est observé du fait des propriétés oxydantes du milieu. Dans l'air ou l'oxygène, un chauffage à 500°C fait disparaître le déficit en oxygène de l'alumine qui redevient blanche. L'alumine ainsi traitée se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégagement gazeux. Par conséquent, la dissolution de l'alumine noire du fait de la libération de gaz, ne peut être décrite que par la réaction :

$$Al_2 O_{3-x} + 6\ Cl\ H \longrightarrow Cl_3\ Al + (3-x)\ H_2O + x\ H_2$$

Etant données les propriétés réductrices de l'alumine noire en milieu acide, il a été possible de déterminer le déficit d'oxygène par manganimétrie en solution sulfurique diluée, à l'aide de solutions N/100 de permanganate et d'acide oxalique. La quantité de permanganate utilisée, compte-tenu d'un essai à blanc, correspond à un déficit de 0,043 atome d'oxygène pour deux atomes d'aluminium .

L'alumine noire non-stoechiométrique répondrait donc à la formule $Al_2 O_{2,96}$.

Le déficit d'oxygène a été également déterminé directement à l'aide de la balance Mc.BAIN. L'alumine noire, placée dans la nacelle a été chauffée à 500°C pendant 15 h sous une pression d'oxygène pur de 23 mm. Dans ces conditions expérimentales, ni variation de poids, ni changement de coloration n'ont été observés. Ce n'est que lorsque la pression d'oxygène croît jusqu'à 170 mm environ (tension de vapeur de l'oxygène à la température de l'azote liquide) que l'alumine devient blanche en même temps que son poids augmente de 0.65 %. ce qui correspond à la fixation de 0,04 atome d'oxygène pour 2 atomes d'aluminium. L'accord avec le dosage manganimétrique est donc excellent.

Les vapeurs organiques (graisse des robinets ou huile de la pompe à diffusion) ne sont pas responsables de la réduction partielle de l'alumine. En effet, dans un appareil en pyrex entièrement scellé, sans robinet ni graisse, avec une pompe à diffusion de mercure et un piège à azote liquide, l'alumine noire non-stoechiométrique est obtenue au terme d'un chauffage à 500°C pendant 10 h sous la pression de 10^{-6} mm. L'oxydation de l'échantillon à 500°C par l'oxygène pur fait disparaître la coloration qui réapparaît lors d'un deuxième traitement dans le vide à 500°C. Il est évident que si la teinte noire de l'alumine était due au carbone, celui-ci ne saurait disparaître au terme de l'attaque acide, ni disparaître et réapparaître aux cours de traitements alternés dans l'oxygène et sous vide. Le phénomène peut être reproduit plusieurs fois, mais la teinte noire est de moins en moins accusée. Ceci s'explique par une amélioration de l'état cristallin et une diminution de la surface spécifique résultant de traitements très prolongés à 500°C.

Pour montrer que la coloration noire de l'alumine non- stoechiométrique est due, non au carbone, mais aux niveaux énergétiques donneurs d'électrons quasi libres, situés au-dessous de la bande de conductivité, les expériences suivantes ont été réalisées. Une très petite quantité de zinc a été distillée dans le vide sur l'échantillon d'alumine noire placé dans une balance Mc.BAIN. L'alumine a été

ensuite oxydée à 500°C et un gain de poids de 0,65 % a été enregistré Lorsque le vide poussé est de nouveau réalisé à 500°C, une perte de poids de 0,65 % est observée mais l'alumine reste blanche.

D'après les travaux sur les semi-conducteurs à valence contrôlée[55], l'introduction d'un cation de valence plus faible dans le semi-conducteur de type n diminue le nombre d'électrons quasi libres[20]. Ce phénomène peut être représenté par l'équation suivante :

$$Al_2^{+++} O_{2,96}^{--} (e)_{0,08}^{-} + x\ Zn^{++}O^{--} \quad Al_2^{+++}Zn_{0,08}^{+} Zn_{x-0,08}^{++} O_{2,96+x}^{--}$$

qui traduit également la disparition de la coloration noire, malgré le déficit de l'échantillon en oxygène.

Une oxydation ultérieure à 500°C entraîne de façon identique un gain de poids de 0,65 %. Enfin, une longue désorption sous vide poussé à 500°C élimine le zinc et régénère l'alumine noire.

2) Evolution texturale

Comme l'absence ou la présence d'oxygène influe sur les propriétés du solide, du fait de la disparition ou de la création d'un déficit en oxygène, l'étude de l'évolution texturale de l'alumine a été effectuée dans le vide et à la pression atmosphérique. Dans tous les cas, l'alumine amorphe a été obtenue par hydrolyse du méthylate d'aluminium (chapitre I). Le tableau I précise la nature des traitements thermiques et donne les valeurs des surfaces spécifiques correspondantes mesurées par la méthode B.E.T.

Il ressort de ce tableau que tout traitement thermique à 500°C entraîne une diminution de la surface spécifique du solide. L'effondrement textural est encore plus prononcé au terme d'un chauffage à 1000°C. D'autre part, l'isotherme d'adsorption d'azote gazeux à la température de l'azote liquide est du type II pour cette alumine quelles que soient la nature du traitement thermique effectué et l'évolution de la surface spécifique.

Tableau I

Echantillon	Exp.	Traitement thermique	Durée	Surface spécifique	Couleur
1 a	101	vide 200°C	2 h	322 m^2/g	blanc
	102	P.atm. 500°C	½	209	blanc
	103	- -	2	125	blanc
	104	- -	30	109	blanc
	105	vide -	15	122	gris
	106	P.atm. -	15	119	blanc
	107	vide 1000°C	15	67	gris
1 b	111	vide 200°C	2	322	blanc
	112	- 500°C	30	134	noir
	113	- 1000°C	15	69	noir
	114	P.atm. 1000°C	15	44	blanc
2 a	201	vide 200°C	2	224	blanc
	202	P.atm. 1000°C	30	38	blanc
	203	vide -	15	39	blanc
2 b	211	vide 200°C	2	224	blanc
	212	- 1000°C	15	60	noir
	213	P.atm. 1000°C	15	38	blanc
2 c	221	vide 200°C	2	224	blanc
	222	- 500°C	8	181	noir
	223	O_2 170mm 500°C	14	155	blanc
3	301	vide 200°C	2	411	blanc
	302	- 500°C	15	357	noir
	303	P.atm. -	8	273	blanc
	304	vide -	8	289	gris
	305	P.atm. -	8	220	blanc
	306	- -	16	205	blanc
	307	vide -	10	234	gris
	308	P.atm. -	6	210	blanc

Des échantillons d'alumine noire sont obtenus à 500°C sous vide (expériences 112,222,302) et dans ce cas, la diminution de la surface spécifique est moins importante que pour les alumines blanches obtenues à la même température en présence de l'oxygène de l'air (expériences 104,303,306). A 1000°C, le vide engendre les mêmes effets (expériences 113 et 212), si toutefois ce traitement n'a pas été précédé d'un traitement à l'air à la même température (expériences 202 et 203). L'échantillon noir obtenu à 500°C ou à 1000°C accuse une nouvelle diminution de surface spécifique et redevient blanc s'il est chauffé ultérieurement dans l'air.

En comparant les résultats des essais 104 avec 105, 104 avec 112, 222 avec 223, 303 avec 304, 306 avec 307, 307 avec 308 pour les traitements à 500°C sous vide et dans l'air, de même que ceux des expériences 113 avec 114, 202 avec 212, 212 avec 213, pour les chauffages à 1000°C, il est aisé de constater que la surface spécifique est, après le traitement sous vide, d'environ 20 m2/g supérieure à celle observée après le chauffage en présence d'air. De plus, l'alternance du vide et de la pression atmosphérique à 500°C semble produire une modification texturale réversible de l'échantillon comme le montre la série des essais 300. Le chauffage sous vide a toujours pour effet d'augmenter la surface spécifique d'environ 20 m^2/g, phénomène qui disparaît ensuite lors du traitement dans l'air. A cette augmentation de surface correspond une variation de la teneur en oxygène de l'alumine.

Il semble également que l'action du vide à 1000°C produise un déficit d'oxygène. En effet, le dosage manganimétrique des alumines noires obtenues dans de telles conditions (expériences 113 et 212) met en évidence un déficit en oxygène du même ordre de grandeur que celui qui est signalé pour le traitement à 500°C. L'action de l'air à 1000°C sur l'alumine noire obtenue à cette température, entraîne, comme à 500°C, une diminution de la surface de 20 m^2/g environ.

Il faut signaler enfin que le traitement dans l'air à 500°C n'empêche pas la modification texturale, le changement de couleur et l'écart à la stoechiométrie de se produire ultérieurement à la même

température sous l'action du vide (expériences des séries 100 et 300) [51]. Par contre, un chauffage dans l'air à 1000°C (expérience 202) interdit toute augmentation de surface et tout changement de couleur par action ultérieure du vide à la même température (expérience 203). Ce comportement doit être associé à une réorganisation cristalline plus poussée de l'alumine durant le chauffage à 1000°C dans l'air.

3) Evolution structurale

Le diagramme de diffraction X de l'alumine obtenue par hydrolyse vers 200°C du méthylate d'aluminium (planche I, cliché 1) est caractérisé par une diffusion continue, allant du centre du diagramme jusqu'à 2,4 Å environ. Un très faible halo est également observé vers 2 Å. Un tel cliché autorise à qualifier l'alumine d'amorphe[13].

L'examen aux rayons X de l'alumine noire obtenue en traitant l'alumine amorphe sous vide à 500°C (planche I, cliché 2) révèle les mêmes caractéristiques que précédemment, mais on observe cependant l'apparition, sur le fond noir continu, d'une raie mal délimitée vers 3,0 Å. Ainsi l'oxyde d'aluminium noir n'accuse pas une amélioration notable de sa cristallinité par rapport à la substance initiale.

Si le traitement thermique à 500°C est effectué dans l'air, l'alumine blanche qui en résulte possède un degré d'organisation plus poussé (planche I, cliché 3). En effet, il est possible de distinguer sur un fond continu de diffusion, la raie vers 3,0 Å relativement intense à côté des raies bien moins nettes vers 2,44 (ff) ; 2,24 (f); 2,04 (f); 1,87 (m); 1,57 (ff); 1,49 (ff) Å. Ce diagramme est encore caractéristique d'une alumine désorganisée et semble indiquer que l'évolution tend vers les phases mal cristallisées kappa et théta. Il met en lumière l'influence favorable de l'air sur la recristallisation de l'oxyde amorphe. Le même phénomène semble du reste se produire lors du traitement à 1000°C. En effet, l'alumine amorphe chauffée dans l'air à 1000°C durant 15 h (planche I, cliché 4) présente vers 4,45 (ff); 2,72 (F); 2,24 (ff); 2,0 (F); 1,39 (F) Å des raies que l'on peut attribuer à la variété théta, et en plus des raies caractéristiques du corindon vers 3,48 (FF); 2,55 (FF);2,38(FF);

2,08 (FF); 1,74 (m); 1,60 (F); 1,37 (FF) Å , à côté d'un halo central trahissant l'existence de phases encore mal organisées. Par contre, le diagramme de diffraction X de l'alumine noire obtenue sous vide poussé à 1000°C (planche I, cliché 5) montre que l'évolution cristalline vers la phase alpha est moins prononcée: raies vers 4,50 (ff); 3,48 (ff); 2,72 (F); 2,38 (F); 2,24 (m); 2,0 (FF); 1,51 (ff); 1,39 (FF) Å . Le traitement à 1000°C dans l'air conduit à une transformation irréversible.

4) Propriétés électriques

Si l'alumine noire non-stoechiométrique est un semi-conducteur du type n, sa conductivité doit décroître en présence d'oxygène. La figure 5 donne les résultats des mesures de la conductivité de la poudre d'alumine effectuées selon la technique décrite au Chapitre I . Pour ces courbes, le logarithme de la conductivité est porté en fonction de l'inverse de la température absolue. La droite 1 représente la variation, en fonction de la température, de la conductivité de l'alumine noire préparée à 500°C dans le vide. L'énergie apparente d'activation (E_a) est de 17,8 K cal. Lorsque l'oxygène à la pression de 170 mm est admis sur l'échantillon à 25°C, l'élévation de la température jusqu'à 500°C en 1h30' fournit la courbe 2 qui montre une diminution brusque de conductivité vers 300°C. L'alumine blanche obtenue au cours de cet essai a été maintenue à 500°C en présence d'oxygène pendant 15 h. La variation de sa conductivité avec la température est représentée par la droite 3 qui donne pour valeur de E_a=26,5 K cal. Enfin, les mesures concernant l'échantillon précédent, chauffé de nouveau sous vide à 500°C et redevenu gris foncé, ont permis d'obtenir la droite 4 et E_a vaut alors 17,4 K cal. Le signe de l'effet SEEBECK indique bien que les porteurs de charges sont les électrons [1][4]. Ces résultats montrent clairement que l'alumine non-stoechiométrique est un semi-conducteur du type n. Ils sont en accord avec ceux d'autres auteurs[5,12,18] qui ont également observé une semi-conductivité semblable pour des alumines traitées dans l'hydrogène ou le vide poussé. De même, une variation de l'énergie d'activation analogue à celle observée ici sous vide ou sous oxygène est un phénomène déjà décrit pour nombre d'oxydes semi-conducteurs du type n[12].

Enfin, au cours d'un chauffage plus poussé (700°C) sous vide durant 15 h de l'alumine non-stoechiométrique, il s'évapore de l'aluminium qu'il a été possible d'identifier dans un miroir formé sur les parois froides de l'appareil. L'échantillon reste noir, mais le signe de l'effet SEEBECK est inversé par rapport à celui observé après le traitement à 500°C sous vide. Le solide devient un semi-conducteur du type p. Ainsi l'aluminium a dû se sublimer en quantité plus importante que celle nécessaire pour ramener la stoechiométrie dans le solide chauffé préalablement sous vide à 500° et contenant un déficit d'oxygène.

II . ALUMINES CRISTALLISEES

A)- Etude de la stoechiométrie des alumines cristallisées

Pour étudier l'activité physico-chimique des alumines cristallisées, nous avons utilisé deux lots dénommés G.A.1 et D.E., préparés selon la méthode du chalumeau[7,11]. Ces alumines sont très pures, sans porosité et sous forme de particules sphériques ayant toutes sensiblement le même diamètre.

Un traitement thermique à 500°C sous vide poussé n'entraîne aucun changement de couleur. L'absence d'écart à la stoechiométrie a été démontrée par l'expérience de thermo-gravimétrie réalisée à l'aide de la balance Mc.BAIN. Elle a porté sur l'alumine D.E. qui présente le plus grand rapport surface/volume, donc le plus d'ions superficiels. Cette alumine a été chauffée à 500°C pendant 15 h sous un vide de 10^{-6}mm, puis durant le même temps sous 160 mm d'oxygène. Aucune perte ni reprise de poids n'ont été observées.

B)- Propriétés des alumines cristallisées

1) Evolution texturale de l'alumine G.A.1

a/-Effets de traitements thermiques sous vide

L'échantillon d'alumine G.A.1 a été soumis à différents traitements sous vide. A chaque température, le chauffage a été arrêté lorsque le poids de l'échantillon ne variait plus. Les résultats figurent

dans le tableau II .

Tableau II

Echantillon	Traitement thermique sous vide	Perte de poids totale %	Surface spécifique m^2/g
1	Température ambiante	1,39	51,8
	100°C	1,62	51,5
	200°C	2,55	50,0

diminution d'environ 10 % de la surface est enregistrée tandis que la perte en matières volatiles atteint 80 % de sa valeur totale. Une évolution texturale identique est observée sous vide poussé par chauffage à 560°C. Il s'agit probablement d'un frittage intragranulaire dû à la migration d'ions à la surface des grains. L'énergie d'activation d'un tel mécanisme est de l'ordre de quelques kilocalories[16]. Une étude cinétique de ce phénomène a été entreprise à la température de 560°C. Les résultats en sont résumés dans le Tableau III .

Tableau III

Traitement thermique	Durée	Surface spécifique m^2/g
vide 100°C	3 h	49
vide 560°C	15 mn	49,6
vide 560°C	30 mn	44,8
vide 560°C	2 h	44,8
puis traitement à 560°C à la p. atm.	2 h	44,8

Il ressort de ce Tableau qu'à 560°C sous vide poussé, la valeur minimale de la surface spécifique de l'alumine G.A.1 est atteinte en 30 minutes. Une augmentation de la durée du traitement n'a plus aucune influence. De même un chauffage dans l'air à cette température durant 2 h n'entraîne pas de nouvelle variation de la surface, ce qui semble indiquer que l'alumine a atteint un état final relativement stable.

Contrairement aux expériences de GRAY[16] sur l'oxyde de zinc, il n'a pas été possible de mesurer la diminution de la surface spécifique en fonction de la durée du traitement thermique. Il importe de signaler qu'il est mal commode de connaître avec précision le temps de chauffage car sous vide l'équilibre thermique s'établit difficilement.

b/- Effets des traitements thermiques en présence d'air ou d'oxygène

Des traitements thermiques analogues aux précédents ont été effectués dans l'air à la pression atmosphérique à des températures croissantes. Les résultats de ces expériences sont rassemblés dans le Tableau IV.

En atmosphère oxydante, la diminution de la surface spécifique se produit dès 440°C. CUER[11] a montré que les matières volatiles (H_2O, H Cl, Cl_2) disparaissent complètement par traitement thermique à 400°C à l'air libre dans un creuset de platine alors qu'en atmosphère confinée une température supérieure est nécessaire.

Tableau IV

Traitement thermique dans l'air	Perte de poids totale en %	Surface spécifique m^2/g
Température ambiante	1,6	51,8
100°C	2,3	51,8
200°C	3,8	51,8
300°C	3,8	51,8
400°C	3,8	50,4
440°C	4,0	45,5
500°C	4,0	45,5
560°C		45,5
600°C		44,8

Nous avons essayé de mesurer la variation de la surface spécifique en fonction de la durée du traitement thermique, mais l'évolution s'effectue totalement en cinq minutes à 440°C dans l'air tandis que sous vide une durée de trente minutes est nécessaire pour que la surface atteigne à 560°C sa valeur limite.

Ces constatations sont en accord avec celles de T.J. GRAY[16] qui a montré que la vitesse de frittage de l'oxyde de zinc, caractérisée par une variation de surface spécifique est plus élevée dans l'oxygène que dans le vide et qu'elle diminue avec la pression de ce gaz. GRAY ne donne toutefois aucune explication de ce phénomène.

Il semble donc indispensable de rechercher la valeur de la pression d'oxygène pour laquelle la diminution de la surface spécifique de l'alumine peut avoir lieu dès 440°C. Le Tableau V donne les surfaces spécifiques des échantillons maintenus à 440°C sous des

pressions d'air croissantes.

Tableau V

Echantillon	Pression d'air (mm)	Durée du traitement (heures)	Surface spécifique (m^2/g)
I	10^{-3}	8	48,8
	3	5	48,8
	5	5	48,9
	10	3	48,4
	15	10	48,3
	20	3	47,0
	25	8	46,9
	30	4	47,4
	760	3	44,8
II	50	5	45,2

D'après ces mesures on voit que la diminution de la surface spécifique n'est décelable que lorsque la pression d'air excède 20 mm. Pour une pression de 50 mm (échantillon II) l'évolution de la surface à 440°C est observée aussi nettement que sous la pression atmosphérique (Tableau I).

c/- Influence de l'hydrogène

Le Tableau VI concerne des traitements thermiques effectués dans une atmosphère d'hydrogène et les variations de surface semblent comparables à celles obtenues après des chauffages identiques réalisés dans le vide poussé (Tableau III). Dans ce cas également, une température de 560°C est nécessaire pour provoquer l'évolution texturale de l'alumine G.A.1. On doit cependant noter une différence appréciable entre les vitesses d'évolution texturale dans le vide poussé et dans l'hydrogène.

Dans le vide poussé, 30 minutes sont suffisantes alors que dans l'hydrogène un traitement d'une durée supérieure à 2h30 est nécessaire pour aboutir à la même diminution de surface spécifique. Comme dans les essais sous vide poussé, un traitement ultérieur dans l'air ne provoque plus d'évolution texturale.

Tableau VI

Traitement thermique	Durée (heures)	Surface spécifique m^2/g
Vide 100°C	3	50,5
H_2 , à la p.atm. 440°C	2h30	50,9
H_2 , - - - 560°C	2h30	50,9
H_2 , - - - -	10	44,8
Traitement précédent puis air à la p.atm. 560°C	4	45,5

d/- Influence de l'azote et de la vapeur d'eau

En relation avec les résultats précédents, il a paru indispensable d'examiner également l'influence de la vapeur d'eau sur le seuil de température auquel se produit la diminution de la surface spécifique. Dans ce but, un courant d'azote saturé de vapeur d'eau à la température ambiante a été envoyé au débit de 8 l/h à travers l'échantillon d'alumine G.A.1 maintenu dans un four porté à différentes températures.

Avant chaque mesure de la surface spécifique, le produit a subi durant 2 h un traitement à 200°C dans le vide poussé afin de désorber toute l'eau retenue à sa surface.

Des essais préalables ont montré que l'action de l'azote seul sur le seuil de la température de diminution de la surface spécifique est comparable à celle de l'hydrogène. Un chauffage d'environ 6 h à 500°C est nécessaire pour entraîner une diminution de 10 % de la surface spécifique de l'alumine.

Les résultats résumés dans le Tableau VII montrent clairement que la présence de vapeur d'eau dans les conditions précisées plus haut, contrairement à celle de l'oxygène, n'abaisse pas de 560°C à 440°C le seuil de température de la variation de surface spécifique.

Tableau VII

N° exp.	Traitement thermique $N_2 + H_2O$ à la p.atm.		Surface spécifique m^2/g
	Température °C	Durée (heures)	
1	20	24	49,2
2	440	5	48,6
3	460	3	48,3
4	560	6	48,3
5	560	8	44,8

D'après les essais précédents, il est clair que la diminution de surface spécifique observée aux environs de 500°C pour l'alumine cristallisée dépend de la nature de l'atmosphère. En effet, dès 440°C en présence de l'oxygène de l'air, l'évolution texturale est très rapide. Par contre, dans le vide, il est nécessaire d'élever la température jusqu'à 560°C durant ½ h pour observer le même résultat. L'hydrogène, l'azote et la vapeur d'eau ont un effet comparable à celui du vide, mais la surface spécifique diminue alors plus lentement.

2) Evolution texturale de l'alumine D.E.

L'évolution texturale de l'alumine D.E. est identique à celle de l'alumine G.A.1. dont elle ne diffère que par la taille de ses grains. Un chauffage de 15 minutes à 440°C dans l'air ramène la surface spécifique de 100 m^2/g à 90 m^2/g. Dans le vide, un traitement thermique de 3 h à 640°C est nécessaire pour observer la même variation. En présence de gaz carbonique il faut chauffer l'alumine durant 5 h à 640°C pour aboutir au même résultat.

La perte de poids est de 3 % après un chauffage de 2 h à 200°C dans le vide et la perte au feu est de 4,2 %. L'alumine D.E. possède un rapport surface/volume plus grand que celui de l'alumine G.A.1, aussi peut-on espérer déceler plus facilement les propriétés superficielles de l'oxyde.

a/- Chimisorption de l'oxygène

Il a paru intéressant de mettre en évidence et de mesurer la chimisorption de l'oxygène sur les grains de l'alumine D.E. puisque la présence de l'air abaisse le seuil de température à partir duquel s'observe une diminution de la surface spécifique, et augmente la vitesse de cette évolution texturale. Un échantillon de 10 g est désorbé à 200°C ou à 500°C dans le vide, puis un volume connu d'oxygène spectroscopiquement pur est détendu dans l'enceinte réactionnelle sur l'échantillon maintenu à 460°C. L'alumine D.E. chimisorbe alors 0,02 cm^3 d'oxygène pur par gramme. Cette quantité de gaz chimisorbé reste sensiblement identique pour une série de cycles d'adsorption-désorption réalisés sur un même échantillon. D'autre

part, comme elle est très faible, il est impossible de la mettre en évidence à la balance Mc.BAIN, seule une méthode volumétrique portant sur une grosse quantité d'alumine permet de la mesurer.

b/- Influence de l'hydrogène

Aucune influence de l'hydrogène à 560°C sur l'alumine D.E. n'a pu être décelée à la balance Mc.BAIN. Une chimisorption est probable [44], mais si elle entraîne des modifications superficielles, celles-ci n'interviennent nullement dans l'évolution texturale.

c/- Influence du chlore

L'alumine préparée au chalumeau contient de petites quantités d'ions chlorure. Il a donc paru indispensable d'examiner l'influence de cet ion sur la variation de la surface spécifique. Le chlore se trouve à la surface des particules. En effet, un dosage potentiométrique effectué sur une dispersion d'alumine dans l'eau et un dosage après fusion alcaline de l'échantillon accusent la même teneur de 0,56 % d'ions Cl^-.

Le départ de chlore est total dès 400°C à condition que le chauffage soit effectué à l'air libre dans un creuset. Aucune évolution texturale de l'échantillon n'est alors observée. Par contre, si l'on opère en atmosphère confinée un traitement à 440°C durant 2 h conduit à des résultats tout différents. La teneur en chlore ne diminue pas sensiblement, mais la surface spécifique passe de 100 à 90 m^2/g. Lorsque l'échantillon est placé dans une ampoule à adsorption et soumis sous vide à un chauffage de 2 h à 560°C, la quantité de chlore ne varie pratiquement pas, mais la même diminution de surface est observée.

Il ressort de ces essais qu'il n'existe aucune relation entre la variation de 10 % de la surface spécifique et la teneur en chlore. Enfin, l'échantillon peut être débarrassé des ions chlorure sans modification texturale, par un chauffage à 400°C dans un courant gazeux (azote, oxygène ou air par exemple).

3) Propriétés électriques

Il a été montré que l'alumine amorphe, noire, non-stoechiométrique, est un semi-conducteur n [2,3,27] et que sa conductivité décroît dans une atmosphère d'oxygène. Sur la figure 6, droite 1, le logarithme de la conductivité σ de l'alumine D.E. a été porté en fonction de l'inverse de la température. Les points expérimentaux (croix: oxygène, points: vide) s'alignent sur une même droite, montrant que la conductivité de ce solide est insensible à la nature de l'atmosphère.

Il semble donc bien que l'alumine cristallisée ne possède pas de défauts décelables d'ions oxygène après un traitement sous vide poussé à 500°C et qu'elle reste stoechiométrique.

4) Evolution structurale

L'alumine G.A.1 présente un diagramme de diffraction X qui permet de distinguer (chapitre I) les phases gamma et delta (planche II, cliché 1). L'alumine D.E. contient la phase delta à côté d'une phase moins bien cristallisée. Les échantillons chauffés à 440°C dans l'air ou à 560°C sous vide pour G.A.1 (planche II, clichés 2 et 3) n'accusent aucune modification de structure par rapport à celle de l'alumine de départ. Il en est de même pour l'alumine D.E. chauffée à 500°C dans l'air et sous vide (planche III, cliché 2). Il n'y a donc aucune évolution structurale des alumines cristallisées, malgré la présence de l'oxygène de l'air, contrairement à ce qui a été observé antérieurement dans le cas de l'alumine amorphe. La diminution de la surface spécifique ne semble donc pas résulter d'une évolution structurale de la substance.

CONCLUSIONS.

La nature de l'atmosphère, vide ou oxygène, durant le traitement thermique vers 500°C de l'alumine amorphe, exerce une influence marquée sur l'évolution structurale du solide. C'est ainsi qu'en présence d'oxygène la recristallisation est beaucoup plus poussée que dans le vide. Suivant une suggestion de KUCZYNSKI [31 f] il faut tenir compte d'un grand nombre de défauts dans l'alumine

amorphe qui expliquent l'aisance avec laquelle ce solide devient semiconducteur n. Il est donc probable qu'au cours du chauffage même à l'air à 500°C des lacunes d'oxygène se forment, contenant deux électrons piégés (centres F), selon l'équation:

$$Al_2O_3 \longrightarrow Al_2^{+++} \; O_2^{--} \; \square^{--} + \frac{1}{2} \; O_2$$

Mais quelques électrons piégés par ces lacunes sont excités par l'énergie thermique et contribuent à la conductivité tout en laissant des lacunes vides. Ces électrons peuvent être immobilisés par les atomes d'oxygène qui s'adsorbent sous forme ionique à la surface du solide selon l'équation:

$$\square^{--} + \tfrac{1}{2} \; O_2 \; (g) \longrightarrow \square + O^{=}_{(ads.)}$$

Or l'ion oxygène adsorbé ne peut pénétrer dans les lacunes contenant deux électrons piégés du fait d'une forte répulsion coulombienne. Mais lorsque les lacunes sont privées d'électrons, la diffusion d'oxygène dans le cristal peut alors se produire par l'intermédiaire de celles-ci et conduire à un réarrangement cristallin. Toutefois comme la concentration totale en lacunes décroît lorsque la pression d'oxygène croît, alors que la proportion de lacunes privées d'électrons augmente avec la pression d'oxygène, ces phénomènes antagonistes ne peuvent se manifester que tant que l'équilibre des concentrations en fonction de la pression d'oxygène n'est pas atteint, ou encore dans des conditions d'équilibre correspondant à une proportion de lacunes vides d'électrons n'intéressant qu'une fraction de la concentration totale en lacunes d'oxygène.

Ces considérations expliquent ainsi l'influence d'une atmosphère d'oxygène sur la recristallisation de l'alumine. Il importe de noter qu'il serait difficile d'admettre la migration d'ions oxygène interstitiels qui faciliterait ainsi le réarrangement cristallin du fait de la taille trop élevée de ces ions.

L'évolution texturale de l'alumine amorphe, se traduisant par une notable diminution de la surface spécifique après traitement vers 500°C est de même sensible à la nature de l'atmosphère. Après chauffage sous vide, la surface spécifique est supérieure de 20 m^2/g environ à celle qui est enregistrée après le traitement dans l'oxygène

ou dans l'air. Comme le traitement dans le vide entraîne un écart à la stoechiométrie par suite d'un défaut d'ions oxygène, il est conclu que les lacunes engendrées forment des plages à la surface du solide augmentant la rugosité de celui-ci. Dans cette hypothèse, la non-stoechiométrie serait de nature superficielle.

Les alumines cristallisées, en grains sphériques, ne subissent par contre, aucune évolution structurale aux mêmes températures. Leur évolution texturale est également beaucoup plus atténuée, se traduisant par une diminution de la surface spécifique de 10 % seulement. Il est douteux que cette évolution puisse être attribuée à un frittage intergranulaire car la température du traitement thermique, relativement modérée ne peut favoriser une diffusion en volume. Aussi il est conclu que seule une diminution de la rugosité superficielle se manifeste pour les alumines cristallisées chauffées vers 500°C. Elle est facilitée en présence d'oxygène, probablement en raison de la mobilité accrue de la couche d'ions oxygène adsorbés.

Par contre, les alumines amorphes qui sont des solides macroporeux subissent très probablement un frittage intragranulaire conduisant à un effondrement de la texture capillaire[14,37]. Comme un tel frittage a été également observé pour les alumines cristallisées[14,37] il est conclu qu'il est indépendant de la structure cristalline, mais dû essentiellement à l'habitus du solide[38]. La structure cependant doit être responsable de l'instabilité d'ions superficiels lors du traitement sous vide qui conduit à un écart à la stoechiométrie. En effet, un tel écart n'a pu être observé que pour les alumines amorphes et seuls ces solides ont conduit à la formation d'un semiconducteur n ou p suivant la température. Aucun de ces phénomènes n'a pu être enregistré pour les alumines cristallisées.

Il est donc conclu que la composition chimique et les propriétés liées à celle-ci, notamment les propriétés électriques, dépendent étroitement de l'état d'organisation du solide.

CHAPITRE III

EVOLUTION A TEMPERATURE MODEREE(jusqu'à 700°C) DES ALUMINES CRISTALLISEES SOUMISES A UNE CONTRAINTE

Pour créer un désordre superficiel du réseau de l'alumine D.E., c'est-à-dire pour éloigner des ions de leur position d'énergie minimale et se rapprocher ainsi d'un solide amorphe, la méthode la plus simple consiste à soumettre cette alumine à une très forte contrainte par compression à sec sous des pressions élevées.

I . INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA STOECHIOMETRIE DE L'ALUMINE.

Des échantillons d'alumine D.E. (Tableau VIII) ont été placés dans la matrice flottante à double effet, décrite au Chapitre I § II F, et soumis à des pressions de 0,5 à 5 t/cm^2. Celles-ci ont été atteintes en 2 minutes 30 secondes et ont été maintenues pendant 1 minute 30 secondes. De notables variations de ces temps n'influent pratiquement pas sur le comportement des comprimés au cours des traitements thermiques ultérieurs.

Tableau VIII

Pressions (t/cm^2)	Pertes et gains de poids à 500°C après traitements successifs dans le vide et dans l'oxygène (précision ± 0,05 %)			
	vide	oxygène	vide	oxygène
Poudre	- 2,3 %	0 %	0 %	0 %
0,5	- 4,8	0	0	0
1	- 2,8	+ 0,13	- 0,15	+ 0,09
2	- 2,4	+ 0,08	- 0,14	+ 0,07
3	- 2,9	+ 0,17	- 0,15	+ 0,07
4	- 3,9	+ 0,83	- 0,14	+ 0,14
5	- 6,1	+ 0,42	- 0,30	+ 0,34

L'échantillon comprimé à 0,5 t/cm^2, ne se différencie pas de la poudre initiale quand il est soumis à l'action du vide à 500°C pendant 15 h. Tous les autres comprimés prennent par contre, du fait du même traitement, une coloration noire plus ou moins accusée [3], comparable à celle déjà observée pour l'alumine amorphe. Un traitement dans l'oxygène pur et sec (160 mm de mercure) à la même température ramène la coloration blanche, alors qu'un second chauffage sous pression réduite fait de nouveau apparaître plus ou moins nettement la teinte noire. Comme pour l'alumine amorphe, l'écart à la stoechiométrie a été déterminé à la balance Mc.BAIN en mesurant la quantité d'oxygène repris au cours de l'oxydation à 500°C . Les résultats de ces mesures figurent dans le Tableau VIII. Le dosage manganimétrique n'a pu être réalisé, l'alumine D.E. cristallisée ne se dissolvant pas en milieu acide.

La première perte de poids inclut l'eau et différents gaz adsorbés; elle dépend de l'état hygroscopique du comprimé. Par contre, le gain de poids dans l'oxygène traduit l'écart à la stoechiométrie résultant du traitement antérieur sous vide. Les secondes pertes et reprises d'oxygène correspondent à des variations de la stoechiométrie plus faibles que les premières. Il est logique d'admettre que lorsque se répètent les traitements à 500°C le désordre superficiel diminue et par là le nombre d'ions oxygène susceptibles d'être éliminés sous vide.

Il semble aussi que le degré de non-stoechiométrie dépende de la pression appliquée lors de la confection du comprimé. C'est ainsi que, comme la poudre d'alumine initiale, le comprimé réalisé sous la pression de 0,5 t/cm^2 ne présente aucun écart à la stoechiométrie et reste blanc après chauffage sous vide. Pour tous les autres, l'écart à la stoechiométrie croît sensiblement avec la pression. L'échantillon présentant le plus grand écart à la stoechiométrie (Tableau VIII) correspond approximativement à la formule $Al_2 O_{2,95}$.

Un échantillon comprimé à 4 t/cm^2, rendu non-stoechiométrique par un chauffage à 500°C sous vide poussé et devenu noir, a été ensuite porté à 700°C sous une pression de 10^{-6} mm. Il accuse alors une perte de poids supplémentaire de 0,43 % et redevient blanc.

Aucun gain de poids n'est observé ultérieurement au cours d'un chauffage dans l'oxygène à haute température. Il a été possible d'identifier l'aluminium métallique dans un miroir formé sur les parois froides du tube de la balance Mc.BAIN au cours de ce traitement. De l'aluminium de l'alumine non-stoechiométrique s'évapore donc lorsque la température devient supérieure à 500°C, ce qui explique qu'il n'y ait aucune fixation ultérieure d'oxygène. Cette propriété n'a pas pu être mise en évidence dans le cas de la poudre non comprimée. En effet, pour cette dernière aucun gain ou perte de poids n'est enregistré durant le chauffage sous vide poussé entre 500°C et 700°C. Seule une perte de 0,1 % entre 700°C et 1000°C est constatée. Elle est due vraisemblablement à la perte d'une partie de l'eau de constitution.

II . CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Une alumine non-stoechiométrique à déficit d'oxygène est un semi-conducteur du type n , comme nous l'avons montré dans le cas de l'alumine amorphe. On peut donc s'attendre à des propriétés électriques analogues pour l'alumine cristallisée soumise à des contraintes et rendue également non-stoechiométrique.

La conductivité électrique de l'alumine non comprimée n'est pas sensible à la nature de l'atmosphère(figure 6, droite 1) et l'énergie apparente d'activation est alors de 34 ± 4 K cal. C'est un semi-conducteur intrinsèque.

Mais les comprimés réalisés sous la pression de 4 t/cm^2, puis chauffés sous vide à 500°C ont fourni la droite 2 de la figure 6 pour laquelle Ea = 21 Kcal. L'introduction d'oxygène à 500°C entraîne une diminution presque instantanée de la conductivité et le retour immédiat à la coloration blanche. Après un chauffage de 15 h à 500°C en présence d'oxygène, la conductivité varie en fonction de la température selon la droite 3 (figure 6). Il y correspond une énergie d'activation de 38 K cal. Le déficit en oxygène du comprimé noir non-stoechiométrique se traduit donc par une conductivité accrue dont l'énergie apparente d'activation est inférieure à celle de la poudre non comprimée ne présentant pas d'écart à la stoechiométrie.

La variation de l'énergie apparente d'activation du comprimé avec la nature de l'atmosphère (droites 2 et 3) dans le sens ci-dessus est un phénomène observé pour de nombreux oxydes semi-conducteurs du type n [12]. Le signe de l'effet SEEBECK indique également que les porteurs de charge sont les électrons [1][4].

Enfin, lorsque le comprimé d'alumine non-stoechiométrique est chauffé à 700°C dans le vide, la sublimation de l'aluminium ne semble pas conduire à une alumine rigoureusement stoechiométrique. En effet, la mesure de l'effet SEEBECK montre que son signe est inversé [4], l'électrode chaude étant négative. Le solide devient un semi-conducteur de type p. L'aluminium se sublime probablement en quantité supérieure à celle qui est nécessaire pour rétablir la stoechiométrie et les lacunes cationiques entraînent la formation de trous positifs dans la bande de valence. Cette constatation est en accord avec les récentes expériences de KINGERY [29c] qui a observé à 1300°C pour l'alumine une conductivité de type n ou p suivant la pression partielle de l'oxygène.

III. EVOLUTION TEXTURALE

A)- Influence de la pression

Les pressions figurant au Tableau IX ont été atteintes en 2'30" et ont été maintenues 1'30". Les comprimés d'alumine D.E. ainsi obtenus ont été ensuite désorbés durant 2 h dans le vide à 200°C et leur surface spécifique a été mesurée par la méthode B.E.T.

Tableau IX

Pression en t/cm^2	0	1	2	3	4	5
Surface spécifique m^2/g	100	100	94,4	96	98	96,1

Ces résultats indiquent que la compression effectuée dans les conditions précisées ci-dessus n'entraîne pas de diminution de la surface spécifique de la poudre initiale. Toutefois comme les particules sont plus rapprochées les unes des autres dans un compri-

mé que dans une poudre, l'influence de la compression doit pouvoir être observée à des températures plus élevées (Chapitre V).

B)- Influence de la vitesse de compression et de la durée du maintien de la pression.

L'alumine G.A.1 a été comprimée sous 5 t/cm^2, la pression a été maintenue environ 1'30", la vitesse de mise sous charge étant aussi rapide que possible. Les comprimés ainsi obtenus ont subi des traitements thermiques à des températures croissantes sous vide et à l'air. Leur surface spécifique a été ensuite mesurée par la méthode B.E.T. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau X.

Tableau X

Echantillon	Température	Traitement à l'air		Traitement sous vide poussé	
		Surf. spécifique	Perte de poids totale	Surf. spécif.	Perte de poids totale
Alumine G.A.1 comprimée 5 t/cm^2	20°C	-	-	39,4 m^2/g	1,3 %
	100	34,4 m^2/g	1,6 %	43,5	2,2
	200	38,7	2,3	43,5	2,3
	300	37	3,4	45,7	3,1
	400	37		45,7	
	440	39,8		45,7	
	500	39,8		44,2	

Il est aisé de constater que, déjà à la température ambiante, la surface des comprimés est différente de celle de la poudre (50 m^2/g) ayant servi à les préparer et qu'elle augmente du fait d'un premier traitement thermique. Ceci est dû à ce que la vapeur d'eau est adsorbée sur le solide et que l'action du vide n'est pas suffisante pour libérer toute la surface. Après un chauffage à 100°C sous 10^{-6} mm, la surface spécifique est plus grande, ce qui ne peut être dû qu'au départ de gaz et d'eau adsorbés. Lorsque le comprimé est traité dans l'air l'augmentation de surface n'est décelée qu'après chauffage vers 200°C.

Il ressort également du tableau précédent que les compri-

més d'alumine G.A.1 n'ont jamais une surface spécifique aussi grande que celle de l'alumine initiale (50 m^2/g). Cela est sans doute dû à une modification texturale analogue à celle observée sur la poudre non comprimée chauffée vers 500°C (Chapitre II), mais elle est provoquée ici par l'échauffement qu'entraîne la compression. Comme la densité apparente de la poudre varie de 0,1 à 1 du fait de la compression, il est logique d'admettre que le volume d'air emprisonné dans la matrice varie approximativement de 10 à 1. L'échauffement de cet air a été calculé en supposant que la compression est adiabatique et que la capacité calorifique de l'air reste sensiblement constante.

Le calcul montre ainsi que l'air à l'intérieur du comprimé est porté aux environs de 500°C. S'il est également tenu compte de l'énergie calorifique développée durant la compression par le frottement des grains les uns contre les autres, il semble à peu près certain que la température atteigne cette valeur à la surface des grains. Or, il a été montré (Chapitre II) que la modification texturale de la poudre d'alumine G.A.1 se produit dans l'air à 440°C et que ce phénomène est rapide. Il est donc logique d'attribuer à l'échauffement dû à la compression la diminution de surface observée, qui correspond ici encore à la disparition de la rugosité superficielle des particules. De ce fait, un chauffage même prolongé à 500°C ne peut plus provoquer une nouvelle diminution de surface, et c'est bien ce qui ressort des données du Tableau X.

Des résultats analogues aux précédents ont été obtenus pour l'échantillon D.E. ce qui tend à démontrer la généralité du phénomène. Le Tableau XI donne les surfaces des comprimés d'alumine D.E. après un chauffage de 2 h à 200°C sous vide poussé. Les échantillons ont été comprimés plus ou moins rapidement, la pression étant la même pour tous les essais (4 t/cm^2). Lorsque cette valeur est atteinte, elle est ensuite maintenue pendant un temps variable.

Il ressort de ce Tableau que seule la vitesse de compression quasi adiabatique intervient dans la modification texturale de la poudre et que la durée du maintien de la pression n'a aucune action. Quand le temps nécessaire pour atteindre la pression finale

Tableau XI

Temps nécessaire pour atteindre la pression de 4 t/cm2	Durée du maintien de la pression	Surface spécifique
4"	0"	90, 91 m^2/g
4"	1'30"	92
4"	3h	90
6"	0"	94, 97
15"	0"	86
15"	1'30"	91
15"	3h30'	96
25"	1'30"	94
2'30"	0"	100
2'30"	1'30"	98
2'30"	3h30'	97
40'	1'30"	100
1h30'	1'30"	99
1h30'	1h30'	98
2h30'	1'30"	99

est compris entre 4" et 15", la diminution de la surface spécifique est de 10 % environ quelle que soit la durée d'application de la pression maximale.

Ces résultats montrant l'effet d'une compression quasi adiabatique sur la surface d'une poudre, seront examinés à nouveau plus loin pour des comprimés chauffés ultérieurement à différentes températures. Mais, il est déjà possible de conclure qu'une compression effectuée à une vitesse suffisamment faible est virtuellement sans effet sur la texture du comprimé lorsqu'elle n'est pas suivie d'un traitement thermique.

C)- Influence des traitements thermiques vers 500°C et de la nature de l'atmosphère.

Lorsque l'alumine D.E. comprimée à 4 t/cm^2 (temps mis pour atteindre la pression 2'30", durée du maintien de la pression 1'30") est traitée à 500°C dans l'air, sa surface spécifique diminue de 10 % comme pour la poudre non comprimée. Il a été montré d'autre part que la même alumine comprimée présente un net déficit d'oxygène après un traitement à 500°C sous vide poussé (Tableau VIII), Comme dans le cas de l'alumine amorphe (Chapitre II), il faut s'attendre à observer une augmentation de la surface des comprimés après un chauffage à 500°C sous 10^{-6}mm. En effet, un comprimé a d'abord été chauffé dans l'air à 500°C, ce qui ramène sa surface à 93 m^2/g . Un traitement ultérieur sous vide à la même température porte la surface à 102 m^2/g. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas d'une poudre non comprimée.

Des résultats identiques ont été obtenus avec les comprimés ayant subi l'échauffement adiabatique. C'est ainsi qu'un échantillon confectionné sous la pression de 4 t/cm^2, atteinte en 4", maintenue 1'30", puis soumis à un traitement thermique à 500°C dans l'air accuse une surface de 93 m^2/g. Le chauffage à l'air à 500°C n'a pas modifié la surface, celle-ci ayant déjà subi une diminution d'environ 10 % lors de la compression. Mais après un traitement à 400°C sous vide poussé, la surface spécifique est de 103 m^2/g et l'échantillon prend une coloration grise. L'effet de la compression quasi adiabatique sur l'évolution texturale a été compensé par une augmentation de la surface résultant d'un écart à la stoechiométrie que confirme la coloration noire.

Quelques essais ont montré que des comprimés d'alumine D.E. (pression 4 t/cm^2, atteinte en 2'30" et maintenue 1'30") chauffés à 500°C dans de l'hydrogène spectroscopiquement pur présentaient une coloration grise ainsi que des propriétés électriques et chimiques bien particulières[4]. Le fait intéressant de cette étude est une diminution plus importante de la surface spécifique, qui passe de 100 à 82 m^2/g, que celle qui avait été jusqu'ici observée pour la poudre et les comprimés à la suite de traitements thermiques sous

différentes atmosphères. Il est probable que cette évolution texturale est facilitée tant par la couche chimisorbée des OH^- dont la migration superficielle devrait être plus aisée, que par la création de défauts d'oxygène non décelables à la balance Mc.BAIN au cours du traitement ultérieur dans l'oxygène.

IV. MESURES RETRACTOMETRIQUES

Tous les comprimés utilisés pour ces mesures ont été confectionnés sous la pression de 4 t/cm^2, atteinte en 2'30" et maintenue pendant 1'30". Du reste, il a été constaté que de fortes variations de ces deux paramètres ne modifient pratiquement pas les propriétés des comprimés obtenus. Seule l'alumine D.E. a été utilisée ici.

La mesure de l'épaisseur des comprimés a été effectuée avec un capteur de déplacement Philips type PR 9311/01 . Toutes les déterminations d'épaisseur ont été réalisées selon le protocole suivant: elles sont faites en fonction de la longueur aux distances 4, 8,12 et 16 mm. Le comprimé est placé sur une cale étalon pour éviter son érosion lors de son déplacement sur la platine.

Le Tableau XII donne les dimensions originales des comprimés et celles déterminées après un chauffage de 15 h à 500°C dans l'air, la mise en température étant effectuée en 1 heure, Deux autres comprimés ont été introduits dans le four préalablement porté à 500°C et y ont séjourné également 15 h.

Il ressort de ce Tableau que le retrait moyen sensiblement identique pour les deux modes de chauffage (si l'on fait exception des résultats concernant le comprimé n° 20) est de 0,5 % . La précision des mesures est de l'ordre de $\pm$ 0,2 % .

La longueur du comprimé avant et après traitement thermique a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse, elle est de 20,1 mm environ et le chauffage à 500°C ne la modifie pas, aux erreurs expérimentales près.

Tableau XII

Comprimé N°	Mise à 500°C	Repérage longueur	Epaisseur à 25°C	Epaisseur à 500°C	Variation de l'épaisseur	Variation
17	lente	4	3,561 mm	3,543 mm	-0,018 mm	-0,51 %
		8	3,563	3,536	-0,027	-0,76
		12	3,558	3,536	-0,022	-0,62
		16	3,572	3,546	-0,026	-0,73
18	lente	4	3,558	3,538	-0,020	-0,56
		8	3,552	3,536	-0,016	-0,45
		12	3,558	3,540	-0,018	-0,51
		16	3,563	3,546	-0,017	-0,48
19	rapide	4	3,566	3,550	-0,016	-0,45
		8	3,570	3,553	-0,017	-0,48
		12	3,580	3,562	-0,018	-0,50
		16	3,594	3,574	-0,020	-0,56
20	rapide	4	3,558	3,570	+0,012	+0,34
		8	3,564	3,560	-0,004	-0,10
		12	3,573	3,552	-0,021	-0,57
		16	3,585	3,543	-0,042	-0,17

V. EVOLUTION STRUCTURALE

Dans le cas des alumines amorphes, l'influence de l'oxygène ou de l'air sur la recristallisation du solide s'observe aisément (Chapitre II). Il n'en est pas de même pour l'alumine cristallisée D.E. en poudre. Son diagramme de diffraction X n'est pas modifié du fait d'un traitement à 500°C, quelle que soit la nature de l'atmosphère. Par contre, lorsqu'il s'agit d'un comprimé, des modifications structurales semblables à celles de l'alumine amorphe sont décelées.

En l'absence de traitement thermique les diagrammes de diffraction X de la poudre et du comprimé sont tout à fait comparables (planche II, cliché 1) et révèlent la présence de la phase delta et d'une autre phase moins bien cristallisée. Cette structure de la poudre n'est pratiquement pas modifiée par un chauffage durant 15 h tant à l'air que sous vide jusqu'à 1100°C (planche IV, cliché 2) .

Comme le diagramme du comprimé avant tout traitement est identique à celui de la poudre, il semble que les contraintes dues à la compression ne puissent être mises en évidence par la technique utilisée. FRISBY[13] en utilisant la méthode goniométrique pour l'étude d'un comprimé, trouve cependant un léger élargissement des raies par rapport à la poudre originale. Ces observations ne peuvent conduire à une détermination quantitative car elles se trouvent à la limite de la sensibilité de la méthode.

Une différence marquée dans le diagramme de diffraction X est observée lorsque l'alumine comprimée est rendue non-stoechiométrique par traitement sous vide à 500°C. En effet, ce diagramme accuse une régression de l'état cristallin (planche III, cliché 3) par rapport à celui du comprimé initial ou de la poudre. Par contre, l'alumine comprimée ayant perdu de l'aluminium par traitement sous vide à 700°C ne présente aucun phénomène de régression cristalline. Son diagramme de diffraction X est identique à celui de l'alumine initiale (planche III, cliché 4). Il en est de même pour le comprimé chauffé 15 h à 500°C dans l'hydrogène (planche III, cliché 5).

VI. DENSITES ET POROSITES

Il est important de déterminer à l'aide des mesures de densité si les caractéristiques et l'évolution des comprimés d'alumine sont identiques à celles mises en évidence par les autres techniques.

A)- Influence de la pression

Les différentes pressions figurant au Tableau XIII ont été atteintes en 2'30" et maintenues 1'30". Les comprimés ainsi obtenus ont été ensuite désorbés dans le vide à 200°C pendant 2 h. Les densités et les porosités ont été mesurées par la méthode décrite au Chapitre I. Les résultats sont obtenus à $\pm$ 2,5 %. Il sont en effet, entachés d'une certaine erreur du fait qu'une correction moyenne de 3 % est apportée au poids des comprimés après la désorption, faute de pouvoir mesurer avec précision la variation de poids que la désorption provoque pour chaque comprimé.

Il ressort du Tableau XIV que la compression n'entraîne

aucune variation sensible de la densité absolue ρ . Par contre, au fur et à mesure de l'élévation de la pression, la densité apparente α augmente régulièrement, passant de 0,8 pour 0,5 t/cm^2 à 1,65 pour 5 t/cm^2. Les porosités totales (π) et ouvertes ($\pi\!\!\!-$) varient en sens inverse de la pression. Il est logique que du fait de l'augmentation de pression, les interstices entre les particules diminuent, l'ensemble tendant à acquérir l'empilement le plus compact.

Tableau XIV

Pression t/cm2	Densité		Porosité		
	absolue ρ	appar. α	totale π	ouverte $\pi\!\!\!-$	fermée ϖ
0	3,43	≅ 0,01	-	-	-
0,5	3,35	0,82	75,6 %	75,6 %	0 %
1	3,32	0,99	70,2	69,9	0,3
2	3,41	1,22	64,2	63,9	0,3
3	3,26	1,13	65,2	65,3	0,1
4	3,34	1,49	65,4	55,3	0,1
5	3,45	1,65	52,2	52,1	0,1

Des comprimés ont été préparés avec des vitesses et des durees de compression très variables, la pression maximale étant dans tous les cas de 4 t/cm^2. Il a été constaté que ni la vitesse de compression, ni sa durée d'application n'influent sur les valeurs de la densité et les caractéristiques de la porosité, dans les limites de l'erreur expérimentale.

On peut donc admettre que la compression rassemble les grains sans créer de contacts assez intimes entre ceux-ci pour rendre inaccessible une partie de leur surface.

B)- Influence du traitement thermique

Des échantillons d'alumine D.E. comprimés à 4 t/cm^2 après avoir été chauffés lentement ou rapidement jusqu'à 500°C soit dans l'air, soit sous vide, ont pour densité et porosité les valeurs données dans le Tableau XV.

Tableau XV

Mise en température	Traitement thermique, durée 15 h.	Densité		Porosité		
		absolue ρ	appar. α	totale π	ouverte π	fermée $\bar{\omega}$
lente	500°C air	3,37	1,52	54,9 %	54,9 %	0,0 %
"	500°C vide	3,31	1,07	67,7	67,3	0,4
instantanée	500°C air	3,40	1,49	56,2	56,2	0,0
"	500°C vide	3,34	1,22	62,7	62,5	0,2
lente	700°C vide	3,27	1,25	61,8	61,6	0,2

Le traitement thermique à l'air à 500°C ne modifie pas ces grandeurs qui sont identiques à celles obtenues après un traitement de désorption de 2 h à 200°C sous vide poussé (Tableau XIV). Il semble donc qu'aucune densification du solide ne se soit produite, bien que la surface spécifique ait diminué de 10 %. La compression a pour effet de rapprocher les particules les unes des autres sans provoquer une adhérence qui augmenterait la densité apparente.

Par contre, un comprimé chauffé à 500°C sous vide poussé (traitement entraînant un écart à la stoechiométrie) conserve la même densité absolue, mais sa densité apparente diminue et sa porosité augmente; il est donc probable que le déficit en oxygène crée une porosité supplémentaire. Cela conduit à admettre de nouveau que la non-stoechiométrie est de nature superficielle.

Le temps nécessaire pour atteindre la température de 500°C, contrairement à ce qui est constaté pour les comprimés chauffés à haute température (Chapitre IV), est sensiblement sans influence sur les valeurs des densités.

CONCLUSIONS.

Une alumine noire, présentant un net déficit en oxygène, et semi-conducteur du type n , peut être obtenue également à partir d'une alumine pulvérulente cristallisée lorsque celle-ci est soumise aux contraintes résultant de la compression de la poudre puis à un chauffage sous vide poussé à 500°C.

Un traitement thermique plus sévère (jusqu'à 700°C)toujours

sous vide poussé, entraîne le départ d'aluminium de l'alumine non-stoechiométrique conduisant à une alumine du type p. Une parfaite analogie avec le comportement de l'alumine amorphe est donc observée.

Aussi les propriétés précédentes des comprimés peuvent s'expliquer s'il est admis que le solide cristallisé devient partiellement désorganisé, tout au moins à la surface des grains sphériques, lorsque ceux-ci sont soumis à une contrainte provoquée par la compression. Les ions superficiels deviennent ainsi instables dans le vide, leur départ entraîne un écart à la stoechiométrie et l'apparition de propriétés électriques tout à fait analogues à celles de l'alumine amorphe.

L'évolution structurale, qui se traduit par une régression de la structure cristalline après un traitement à 500°C sous vide, n'est observée que sur le comprimé d'alumine cristallisée et non sur la poudre. L'évolution texturale accuse alors une augmentation de la rugosité superficielle qui résulte de l'écart à la stoechiométrie, tout comme dans le cas de l'alumine amorphe.

Par contre, les effets du traitement thermique dans l'oxygène sont identiques pour la poudre et pour le comprimé, tant du point de vue textural que structural. Il est donc conclu que la compression provoque des contraintes latentes que seul un traitement dans le vide arrive à développer. Le traitement thermique dans l'oxygène conduit à une amélioration de l'état cristallin pour l'alumine amorphe. De même, dans le cas d'alumine cristallisée comprimée les contraintes superficielles doivent être guéries en présence d'oxygène.

Enfin les mesures rétractométriques et les déterminations de densité et de porosité montrent que la compression a pour seul effet de rapprocher les grains les uns des autres mais sans provoquer une adhérence permanente entre eux.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES AUX TEMPERATURES ELEVEES SUR LE COMPORTEMENT DES ALUMINES CRISTALLISEES

Nous venons de voir que les contraintes dues à la compression ont de multiples conséquences sur l'évolution des propriétés texturales et structurales comme sur la composition chimique des alumines cristallisées quand celles-ci sont soumises à des traitements thermiques modérés. Il est donc logique de s'attendre à observer des effets analogues pour des chauffages à 1000°C et au-delà.

I. ALUMINES CRISTALLISEES A L'ETAT PULVERULENT

A)- Evolution texturale

Le tableau XVI montre les variations de la surface spécifique d'échantillons de poudre d'alumine G.A.1 et D.E. qu'entraînent des traitements à diverses températures sous vide et dans l'air.

Nous avons montré précédemment que la surface spécifique des deux alumines cristallisées diminue de 10 % environ du fait d'un chauffage à 500°C. Au-delà de 400 à 600°C la surface spécifique varie de manière sensiblement parallèle, que les traitements thermiques aient lieu sous vide ou dans l'air. Ce n'est qu'à 1000°C que s'observe une nouvelle diminution de la surface. Elle semble un peu plus forte sous pression réduite qu'à l'air. Aux températures supérieures à 1000°C on doit surtout noter la chute brutale de la surface intervenant à 1200°C.

La faible évolution de la surface spécifique qu'entraîne un chauffage à 1000°C, peut être expliquée par le fait que, dans un échantillon pulvérulent, la surface de contact entre les grains est petite ce qui limite le frittage intergranulaire à cette température. A 1200°C bien que, dans l'échantillon D.E. pulvérulent, les grains

Tableau XVI

Echantillon	T (°C)	Durée du Traitement	Surface spécifique (m^2/g)	
			Traitement sous vide	Traitement sous pression atmosphérique
G.A.1	20		51	51
	440	5 mn	50,9	45,5
	560	13 h	43,9	45,5
	800	15	45,7	
	900	3		45,7
	900	24	44,2	43,5
	1000	24	39,2	42,6
	1000	48		42,6
D.E.	20		99,9	99,9
	450	20 mn	100	90
	640	3 h	90	90,5
	1000	6		89,9
	1000	15	81	87
	1100	15		78
	1200	15		5
	1300	15		5

n'aient que peu de surface de contact, leur coalescence doit se produire et entraîner le frittage intergranulaire. Des micrographies électroniques confirment ce résultat, elles montrent un net grossissement des grains de l'échantillon pulvérulent après chauffage dans l'air à 1200°C.

B)- Evolution structurale

Les alumines D.E. et G.A.1 chauffées à 1000°C durant 15 h à l'air ne révèlent par diffraction X aucune évolution structurale par rapport à l'alumine initiale (planche II, clichés 1 et 4 pour l'alumine G.A.1; planche III, cliché 1; planche IV, cliché 1 pour l'alumine D.E.). De même après 15 h de chauffage à 1100°C dans l'air, l'alumine D.E. (planche IV, cliché 2) présente toujours le même diagramme de diffraction X. Mais un traitement à 1200°C dans l'air, durant 15 h, donne un solide dont les raies vers 3,46 (TF); 2,56(TF); 2,37 (F) ; 2,09 (TF); 1,74 (F); 1,60 (TF); 1,54 (tf); 1,52 (f); 1,40 (F); 1,37 (TF); 1,24 (F) Å , sont celles du corindon (planche IV, cliché 3).

C)- Densités et porosités

La densité absolue d'une poudre chauffée à 1000°C à l'air est de 3,42 comme avant tout chauffage, ce qui est en accord avec l'absence de variation de structure cristalline. Un traitement à 1100°C augmente la densité jusqu'à 3,69 bien que la diffraction X n'indique encore aucune évolution structurale. Après avoir été maintenue à 1200°C durant 15 h dans l'air, l'alumine D.E., qui est totalement transformée en corindon, a une densité de 3,90 en assez bon accord avec la valeur donnée par la littérature (3,98). Il n'y a pas de formation de porosité fermée durant la coalescence des particules à cette température, car dans ce cas, la densité absolue de l'alumine serait nettement inférieure à la valeur théorique.

II. ALUMINE D.E. SOUMISE A LA COMPRESSION

A)- Evolution texturale

1/- Traitements thermiques des comprimés à 1000°C

a) Influence de la pression

Nos essais ont montré que la durée du traitement thermique, la vitesse et le temps de compression sont sans influence sur l'évolution texturale des comprimés d'alumine. Des comprimés réalisés sous différentes pressions puis portés en 2 h à 1000°C dans l'air et maintenus pendant 5 h à cette température ont tous la même surface spécifique comme le montre le Tableau XVII.

Tableau XVII

Pression en t/cm^2	0	1	2	3	4	5
Surface spécifique en m^2/g	90	82	82	86	83	82

Il ressort de ces résultats que l'alumine D.E. subit à 1000°C un effondrement textural plus important dès qu'elle a été soumise à une pression de 1 t/cm^2. Les pressions supérieures n'ont pas d'effet plus prononcé. La diminution de surface est probablement due à un frittage se manifestant entre les grains à leur surface de contact, car celle-ci est certainement supérieure à celle des particules d'un échantillon pulvérulent.

b) Influence de la vitesse de montée de la température

Il a été envisagé précédemment que la création de contraintes par compression rend mobiles des ions oxygène superficiels lors d'un traitement ultérieur sous vide à 500°C. Une montée lente de la température du four lors de traitements thermiques sous vide ou à l'air à 1000°C doit entraîner un réarrangement de ces ions. Lorsque la température de 1000°C est atteinte, le comprimé est guéri et ses propriétés ne diffèrent sensiblement plus de celles de la poudre initiale.

Il est donc logique de s'attendre à des résultats différents de ceux déjà trouvés après un traitement à 1000°C comportant une montée lente de température, lorsqu'un comprimé est porté presque instantanément à cette température en l'introduisant par exemple dans le four chaud. La guérison des contraintes ne précède pas le frittage

intergranulaire, mais se produit en même temps que celui-ci.

Les résultats du Tableau XVIII confirment cette manière de voir, la diminution de la surface spécifique étant plus importante pour la même durée du traitement thermique à 1000°C (5 h) si la mise en température est très rapide.

Tableau XVIII

Temps nécessaire pour atteindre la pression de 4 t/cm^2	Durée du maintien de la pression	Surface spécifique m^2/g	
		Montée rapide à 1000°C	Montée lente à 1000°C
4"	1'30"	64	82
2'30"	1'30"	65	78
2h	3h	64	79

Comme précédemment, ni la vitesse de compression, ni sa durée n'interviennent de façon sensible sur l'évolution texturale.

c) Influence de la nature de l'atmosphère sur un comprimé d'alumine stoechiométrique

Le Tableau XIX résume les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons portés rapidement ou lentement (en 1h30') à 1000°C tant dans l'air que sous vide poussé.

Tableau XIX

Durée du traitement à 1000°C	Surface spécifique (m^2/g)			
	Montée lente		Montée rapide	
	Vide	Air	Vide	Air
1h	81	81	86	74
15h	79	77	74	65

Dans le cas d'une élévation lente de la température, la

nature de l'atmosphère et la durée du traitement thermique sont pratiquement sans influence sur l'évolution texturale du comprimé d'alumine. Par contre, dans le cas d'une montée rapide soit sous vide, soit dans l'air, un chauffage de 1 h à 1000°C paraît insuffisant pour obtenir la variation maximale de la surface. De plus, la nature de l'atmosphère influe sur l'évolution texturale. La diminution de la surface est plus importante dans l'air que dans le vide pour un même traitement thermique.

Les hypothèses admises précédemment au sujet de la guérison des contraintes et de leur influence sur la variation de la surface spécifique lors d'une montée rapide de la température sont donc de nouveau confirmées. De plus, si l'on admet la suggestion de KUCZYNSKI[31 f] telle qu'elle a été développée précédemment, on peut interpréter l'influence de l'oxygène de l'air sur cette évolution.

d) Influence de la non-stoechiométrie de l'alumine

Comme le déficit en oxygène de l'alumine comprimée semble disparaître dès 700°C sous vide poussé par suite de la distillation de l'aluminium, il est probable que l'évolution texturale d'un échantillon non-stoechiométrique doive être comparable à celle d'une alumine stoechiométrique pour une montée de la température et une durée de traitement semblables. C'est effectivement ce qui ressort des résultats du Tableau XX, où sont consignées les surfaces spécifiques d'alumines stoechiométriques et non-stoechiométriques en comprimé, après chauffage à 1000°C sous vide poussé durant 1 h ou 15 h au terme d'une montée lente ou rapide de la température.

Tableau XX

Durée du traitement à 1000°C	Surface spécifique en m^2/g			
	Montée lente		Montée rapide	
	Non-stoechiom.	Stoechiom.	Non-stoechiom.	Stoechiom.
1 h	90	81	86	86
15 h	88	79	74	74

Il faut noter que dans le cas d'une montée lente de la température, l'alumine non-stoechiométrique en comprimé présente, quelle que soit la durée du chauffage, une plus faible diminution de surface spécifique, d'environ 10 m^2/g , que le comprimé d'alumine stoechiométrique. Cette différence peut être due au fait qu'une rugosité superficielle créée par l'apparition de la non-stoechiométrie se conserve au cours de ce traitement.

2/- Traitements thermiques aux températures supérieures à 1000°C.

Les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons comprimés à 4 t/cm^2 puis portés pendant 15 h à des températures supérieures à 1000°C sont comparées dans le Tableau XXI à celles de la poudre d'alumine non comprimée, chauffée dans les mêmes conditions.

Tableau XXI

Température	Surface spécifique	
	Comprimé	Poudre
1000°C	77 m^2/g	87 m^2/g
1100	10,2	78
1200	9,6	5
1300	6,1	5
1400	8	2

Ces résultats montrent qu'une importante diminution de la surface spécifique des comprimés se produit dès 1100°C alors que la poudre d'alumine n'accuse qu'une légère variation à cette température. Dans le cas de l'alumine pulvérulente il faut atteindre 1200°C pour observer le même phénomène. Aux températures supérieures, les surfaces spécifiques de la poudre et des comprimés évoluent à peu près parallèlement. La compression doit donc augmenter la surface de contact entre les grains et faciliter le frittage intergranulaire ultérieur. En même temps, les contraintes créées par la compression rendent possible la transformation structurale qui doit se répercuter également sur les valeurs de la surface spécifique.

B)- Evolution structurale

1/- Influence du traitement thermique

Un échantillon comprimé à 4 t/cm^2 chauffé à l'air durant 15 h à 1000°C a un diagramme de diffraction X où, à côté des raies de la phase initiale delta (raies à 2,80 (m); 1,98 (m); 2,457 (m); 2,727 (m) Å); celles du corindon sont déjà bien apparentes (3,46 (F) ; 2,56 (F); 2,41 (tf); 2,37 (m); 2,07 (TF); 1,73 (F); 1,59 (TF); 1,40 (TF); 1,37 (TF); 1,23 (m) Å) (planche IV, cliché 1).

Le diagramme de diffraction X du comprimé d'alumine maintenu à 1100°C durant 15 h dans l'air est celui du corindon pur (planche IV, cliché 2). Pour que la phase alpha soit présente dans la poudre d'alumine non comprimée, celle-ci doit être chauffée à 1200°C dans les mêmes conditions.

2/- Influence de la vitesse de mise en température et de la durée du traitement thermique

Des comprimés d'alumine D.E. ont été introduits soit brusquement dans le four à 1000°C, soit dans le four froid, et portés ensuite à 1000°C en 2 h. Dans les deux cas, l'échantillon a été maintenu à cette température une heure ou cinq heures. La vitesse de montée en température semble n'avoir aucune influence sur l'évolution structurale du solide. Après un traitement d'une heure à 1000°C, les diagrammes de diffraction X de ces échantillons sont sensiblement identiques entre eux (planche V, cliché 1) et n'accusent aucune variation par rapport à celui de l'alumine initiale. Par contre pour l'alumine comprimée, chauffée pendant 5 h, la phase delta s'observe plus nettement que dans l'échantillon original. Lorsque le traitement à 1000°C est poursuivi pendant 15 h, le corindon apparaît aux côtés de la phase delta.

3/- Influence de la nature de l'atmosphère et de la stoechiométrie de l'alumine

Des comprimés d'alumine D.E. stoechiométrique ou rendue non-stoechiométrique sont portés brusquement ou lentement à 1000°C

sous vide poussé et maintenus durant 1 h ou 15 h à cette température. Les diagrammes de diffraction X des échantillons ainsi traités révèlent tous la présence d'une phase delta mieux organisée que celle de l'alumine initiale et l'absence de toute trace de phase alpha(planche V, cliché 2).

Si un comprimé d'alumine non-stoechiométrique ayant subi un traitement préalable à 1000°C sous vide poussé durant 15 h est chauffé ensuite à l'air à la même température, son examen aux rayons X y décèle le corindon, comme dans le cas du comprimé chauffé directement dans l'air à 1000°C durant 15 h (planche V, cliché 3).

Cette étude de l'évolution structurale résultant du traitement thermique dans l'air, montre que la compression de la poudre a pour effet d'abaisser le seuil d'apparition de la phase α de 1200°C (poudre) à 1000°C (échantillon comprimé à 4 t/cm^2). Par contre, les comprimés n'engendrent pas cette phase lorsqu'ils sont chauffés sous vide à 1000°C. Un traitement à l'air d'au moins 15 h est nécessaire pour que le corindon apparaisse.

C)- Mesures rétractométriques

1/- Influence de la température et de la durée de montée de celle-ci

Pour ces essais, tous les comprimés ont été réalisés sous la pression de 4 t/cm^2. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XXII.

Tableau XXII

Température	500°C		1000°C		1100°C		1200°C		1300°C		1400°C		1500°C	
Durée de montée de la température	0h45		1h30		1h45		2h15		3h		15h		20h	
N° de l'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Variation de l'épaisseur %	0,6	0,5	2,2	2,5	6,5	6,7	8,0	8,4	8,7	8,3	7,8	7,0	12,2	10,4
Variation de la longueur %	0	0	2,0	2,0	6,5	6,5	7,7	8,0	8,5	7,5	6,7	6,7	11,2	10,0

Il ressort des résultats de ce tableau que les dimensions linéaires des comprimés diminuent lorsque la température croît. Dès 1100°C, il est possible d'observer un retrait important. Cette évolution est liée à la diminution de la surface spécifique qui, à cette température, passe de 100 à 10 m^2/g, et à la transformation structurale en corindon qui est alors totale. Pour les températures de 1200, 1300 et 1400°C, il n'y a plus de variation notable de l'épaisseur ni de la longueur. Il semble qu'entre 1100 et 1400°C, se produise un arrêt du retrait. Mais un nouveau retrait est enregistré après chauffage des comprimés à 1500°C.

Les résultats du Tableau XXIII montrent qu'une montée relativement lente de la température jusqu'à 1300°C provoque des retraits plus faibles qu'une élévation rapide.

Tableau XXIII

Durée de montée en température	12h		3h	
N° échantillon	1	2	3	4
Variation de l'épaisseur %	7,1	7,2	8,7	8,3
Variation de la longueur %	6,5	6,5	8,5	7,5

Il en est de même à 1400°C (Tableau XXIV).

Tableau XXIV

Durée de montée en température	2h jusqu'à 1100°C (maintien à cette température 30') puis 4h jusqu'à 1400°C		15 h	
Durée du chauffage à 1400°C	8h		15 h	
N° échantillon	1	2	3	4
Variation de l'épaisseur %	11,8	12	7,8	7,0
Variation de la longueur %	12,9	12,4	6,7	6,7

Nous avons été précédemment amenés à conclure que dans le cas d'une montée lente à 1000°C, les contraintes qui guérissent alors sont de nature superficielle puisque liées directement à l'effondrement textural. Les résultats des Tableaux XXIII et XXIV amènent à envisager que des contraintes internes existeraient encore dans le volume des grains d'alumine et guériraient à plus haute température lorsque le chauffage se fait à vitesse modérée.

2/- Influence de la pression

Des comprimés d'alumine D.E. réalisés sous des pressions croissantes (de 0,5 à 5 t/cm^2) ont été chauffés à 1100°C à l'air durant 15 h, cette température ayant été atteinte en 1h45'.
Le Tableau XXV rend compte du retrait observé après le traitement thermique pour chacune des pressions utilisées lors de la confection des échantillons.

Tableau XXV

Pression (t/cm^2)	0,5		1		2		3		4		5	
Variation de l'épaisseur(%)	7,7	8,5	8,8	7,6	8,0	6,9	6,8	6,4	7,9	7,0	7,0	7,0
Variation de la longueur (%)	7,7	8,0	8,0	7,5	7,6	7,2	6,5	6,0	7,5	7,0	6,2	6,2

Les résultats du Tableau XXV indiquent que le retrait est déjà maximal pour une pression de 0,5 t/cm^2. Il semble donc que les contraintes internes engendrées dans le volume des sphères et susceptibles de faciliter le retrait dû à un frittage intergranulaire, atteignent déjà une valeur suffisante dès la pression de 0,5 t/cm^2.

Des essais complémentaires ont montré que le retrait est constant quelles que soient la vitesse et la durée de la compression.

D)- Densités et porosités

1/- Influence de la température

Les mesures de densité et de porosité (Tableau XXVI) de

comprimés réalisés sous la pression de 4 t/cm^2 pour différents chauffages pendant 15 h à l'air, montrent que la densité absolue ρ n'augmente plus dès que la température de 1100°C est atteinte. Ce résultat est en accord avec celui concernant l'évolution structurale, puisque à cette température et pour le même temps de chauffage, la transformation de la phase delta en phase alpha est totale.

La densité apparente α augmente régulièrement avec la température jusqu'à 1200°C, reste constante entre 1200°C et 1400°C, puis augmente de nouveau à 1500°C. Cette évolution est tout à fait parallèle à celle concernant la variation des dimensions linéaires des comprimés aux mêmes températures.

A toute température, la porosité totale est égale ou à peine supérieure à la porosité ouverte. Ce qui signifie que la porosité fermée n'existe que dans une proportion difficilement décelable.

Tableau XXVI

Température	Durée de montée de la température	Densité		Porosité		
		absolue ρ	appar. α	totale π	ouverte π'	fermée $\bar{\omega}$
25°C		3,48	1,38	60,4 %	60,2 %	0,2 %
500	0h45	3,37	1,52	54,9	54,9	0,0
1000	1h45	3,57	1,63	54,4	54,2	0,2
1100	2h	3,96	1,77	55,4	55,4	0,0
1200	2h15	3,91	1,85	53,6	53,6	0,0
1300	préchauffage 2h à 1100°C	3,85	1,87	51,4	51,4	0,0
1400	13h	3,99	1,83	54,2	53,7	0,5
1500	20h	4,03	2,20	45,4	45,3	0,1

Des essais ont montré que la durée du traitement thermique ainsi que la vitesse de mise en température sont sans influence sur les porosités et les densités.

2/- Influence de la pression

Le Tableau XXVII rassemble les résultats qu'entraîne un traitement à 1100°C dans l'air durant 15 h d'échantillons comprimés sous des pressions variant de 0,5 à 5 t/cm^2. La température étant

atteinte en 1h45.

Tableau XXVII

Pression	Densité		Porosité		
	absolue ρ	apparente α	totale π	ouverte π	fermée ϖ
0,5 t/cm^2	3,92	1,21	69,9 %	69,8 %	0,1 %
1	3,88	1,17	69,8	69,5	0,3
2	3,92	1,57	60,0	60,0	0,0
3	3,84	1,65	57,1	57,1	0,0
4	3,96	1,77	55,4	55,4	0,0
5	3,91	1,82	53,5	53,5	0,0

Il est aisé de constater que quand la pression augmente la densité apparente α croît et qu'une pression de 0,5 t/cm^2 est suffisante pour que le comprimé d'alumine présente, du fait du chauffage à 1100°C, une densité absolue égale à celle du corindon. Rappelons que cette même pression ne suffit pas à rendre l'alumine non-stoechiométrique par traitement du comprimé sous vide poussé à 500°C. Le développement des contraintes superficielles semble ainsi exiger des pressions plus élevées que celles nécessaires pour créer des contraintes internes.

D'autres essais ont montré qu'à l'exception du seul comprimé pour lequel la compression est réalisée en 4" et immédiatement arrêtée, les densités et les porosités après traitement thermique à 1100°C sont sensiblement identiques pour tous les échantillons quelles que soient les conditions de compression. Le comprimé défini ci-dessus présente une densité absolue de 3,63, plus faible que celle du corindon, ce qui tendrait à démontrer que la transformation structurale ne se produit pas si les contraintes n'ont pas été maintenues pendant un temps suffisant. Cette hypothèse est confirmée par diffraction X.

CONCLUSIONS

L'alumine homodispersée en poudre non tassée subit dès 1000°C un début de frittage se traduisant par une faible diminution de la surface spécifique. Mais à cette température aucune variation de la densité absolue ni de la structure cristalline n'est encore

observée. Il paraît logique d'attribuer ce frittage à un commencement de coalescence des particules qui doivent se souder à leurs surfaces de contact. Cependant après traitement à 1200°C, une très forte diminution de la surface spécifique est observée, en même temps qu'une transformation en phase alpha ou corindon et une nette augmentation de densité absolue qui rejoint celle du corindon. Les micrographies électroniques montrent alors un très notable grossissement des grains. Il semble ainsi que les particules, d'abord soudées entre elles à leurs points de contact, subissent une coalescence plus ou moins complète lorsque la transformation cristalline relache les liaisons interioniques. Ce résultat confirme donc une des règles de HEDVALL[21] concernant la réactivité physico-chimique des solides. D'après cette règle la réactivité est exaltée si à la température de l'expérience il se produit, en plus, une transformation cristalline.

Mais lorsque l'alumine homodispersée a été au préalable comprimée, un comportement différent est observé aux températures élevées. Un traitement à 1000°C contribue à diminuer davantage la surface spécifique que dans le cas de l'échantillon pulvérulent. Ce comportement s'explique si on tient compte du fait que la compression doit, entre autres, pouvoir augmenter le nombre de points de contact entre les particules. Le début de la coalescence de celles-ci est donc plus accentué que pour l'alumine pulvérulente. Mais la compression doit en même temps créer des contraintes tant superficielles qu'internes. Or celles-ci risquent d'être guéries à haute température. Aussi lorsque le chauffage de l'alumine est brutal, l'influence de ces contraintes doit se manifester plus nettement qu'après un chauffage lent. C'est ainsi que la diminution de la surface spécifique est bien plus importante après traitement à 1000°C, lorsque le comprimé est rapidement porté à cette température que lorsqu'il atteint la température de l'expérience de façon progressive, permettant la guérison de certaines contraintes. De plus, l'influence de l'air se manifeste en accentuant ce frittage, tout comme précédemment dans le cas du chauffage aux températures plus faibles. Mais la coalescence beaucoup plus poussée des grains s'observe déjà à 1100°C, alors qu'un traitement à 1200°C était nécessaire pour l'échantillon non comprimé.

Comme précédemment, une transformation structurale en phase alpha, qui commence à 1000°C et qui est complète à 1100°C doit être rendue responsable de cette évolution. Ainsi les contraintes développées au cours de la compression permettent d'abaisser de 200°C environ le seuil de transformation cristalline de l'alumine. Toutefois les contraintes responsables de l'évolution structurale de l'alumine, probablement de nature interne, ne guérissent pas lors de l'élévation de la température jusqu'à 1000°C et au-delà car la transformation cristalline n'est pas nettement influencée par la vitesse de montée en température. Comme il a été signalé pour l'alumine amorphe, la présence d'oxygène est indispensable pour que la phase alpha apparaisse dans un comprimé d'alumine dès 1000°C. Ici, de même, la suggestion de KUCZYNSKI permet d'interpréter l'influence de ce gaz. Les mesures rétractométriques et les mesures de densité confirment pleinement les observations précédentes. Après un chauffage à 1100°C, les comprimés d'alumine accusent des variations notables de leurs dimensions linéaires et de leurs densités. Comme la porosité totale est sensiblement égale à la porosité ouverte, il est conclu que pendant la coalescence des grains initiaux en grains plus gros, les espaces intergranulaires sont éliminés plus rapidement que ne s'effectue la migration des joints de grains.

Enfin des contraintes superficielles et des contraintes internes semblent être créées durant la compression de la poudre. Les premières, responsables de la non-stoechiométrie de l'alumine soumise au traitement à 500°C sous vide et du frittage à 1000°C, exigent une pression de 1 t/cm^2 et sont guéries si le traitement à haute température est suffisamment progressif. Les secondes doivent intervenir dans la transformation structurale à 1100°C ainsi que dans tous les phénomènes liés à celle-ci et leur guérison ne semble pas se produire aussi aisément que pour les contraintes superficielles. Elles exigent des pressions plus faibles lors de la compression de la poudre.

RESUME et CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons montré dans ce travail, pour la première fois à notre connaissance, qu'une alumine peut être rendue nettement non-stoechiométrique, de couleur noire, après un traitement thermique modéré (500-700°C) dans le vide poussé. Mais pour observer un tel phénomène il faut faire appel à une alumine désorganisée ou amorphe, car l'alumine bien cristallisée ne perd pas d'ions oxygène ou aluminium sous vide à des températures aussi faibles. Des expériences fondées sur des méthodes différentes ont toutes montré que le déficit d'oxygène est de nature superficielle. Il est tout à fait probable que les ions aluminium et oxygène superficiels de l'alumine amorphe soient retenus par des forces de liaison plus faibles, du fait de leur coordinence incomplète et de distances interioniques ne correspondant pas à une énergie minimale.

Le déficit d'oxygène après chauffage à 500°C, puis le déficit d'aluminium après traitement à 700°C dans le vide entraînent simultanément des propriétés de semiconducteur n puis p.

Si tous ces phénomènes peuvent être observés de façon très nette, c'est que le nombre d'ions superficiels ainsi touchés est important du fait d'une grande surface spécifique de l'alumine amorphe.

Il est donc logique d'espérer retrouver un comportement analogue en s'adressant à une alumine cristallisée, également de grande surface spécifique, dont les ions superficiels pourraient être soumis à une contrainte se traduisant par une augmentation de leur énergie potentielle.

Une alumine de forme cristalline delta en grains sphériques homodispersés, dont le diamètre de 150 Å est responsable d'une surface spécifique de 100 m^2/g, a été comprimée dans une matrice sous fortes pressions (1 à 5 t/cm^2). Il est raisonnable de penser qu'au cours d'un tel traitement les frictions des grains les uns sur les autres développent des contraintes tant internes que superficielles. Un chauffage ultérieur sous vide poussé à 500°C puis à 700°C conduit ,

tout comme pour l'alumine amorphe, à une non-stoechiométrie à déficit d'oxygène puis d'aluminium et à une coloration noire. Les propriétés de semi-conducteur n puis p sont de nouveau observées. Aucun de ces phénomènes n'a pu être enregistré avec des grains sphériques d'alumine cristallisée non soumis à la compression.

Il est vraisemblable que le comportement particulier de l'alumine comprimée est dû pareillement au relâchement des liaisons entre les ions superficiels. Nous supposons que le phénomène de non-stoechiométrie pourrait échapper à l'observation expérimentale si le solide cristallisé de départ se trouvait sous forme de grains de dimensions plus grandes, donc de surface spécifique plus faible, car le nombre d'ions superficiels pouvant subir la contrainte diminue rapidement lorsque le rayon des particules croît.

Un autre phénomène mis en évidence au cours de cette étude est l'influence favorable de l'oxygène dans le processus de recristallisation de l'alumine amorphe et dans la transformation delta-alpha de l'alumine cristallisée. Comme il est difficile d'admettre une diffusion d'oxygène dans tout le volume de l'alumine sous forme d'ions interstitiels, il est supposé, avec KUCZYNSKI, que l'oxygène s'adsorbe sous forme ionique et diffuse grâce à la présence de lacunes d'oxygène privées d'électrons, entraînant ainsi une réorganisation du solide. Il a été montré en plus que les contraintes développées par compression de l'alumine delta permettent sa transformation en phase alpha à une température de 200°C inférieure à celle nécessaire pour observer le même phénomène dans l'alumine delta pulvérulente.

Il est bien connu que l'activité physico-chimique d'un solide amorphe est accrue par rapport à l'activité d'un même solide cristallisé. Mais les expériences décrites dans le présent travail montrent qu'il est également possible d'augmenter cette activité pour un solide cristallisé par un traitement préalable créant certaines contraintes, dont la nature n'a pu cependant être établie avec précision.

Enfin, une évolution texturale marquée a été constatée après différents traitements thermiques à des températures allant jusqu'à 1400°C. L'alumine amorphe subit un frittage intragranulaire déjà à

500°C et un frittage intergranulaire à 1000°C. Seul ce dernier peut être observé pour l'alumine en grains sphériques. Ici de nouveau, les contraintes développées par la compression abaissent de 100°C le seuil de température de ce frittage par rapport à la température nécessaire pour observer ce phénomène avec l'échantillon pulvérulent. Comme l'étude des densités et des porosités montre que la densification de l'alumine en comprimés se réalise par grossissement des grains sans formation de porosité fermée, il apparaît que l'élimination des pores dans l'agglomérat se produit plus rapidement que la migration des joints de grains. Ce résultat est dû probablement au fait que les grains d'alumine sont petits et offrent ainsi une importante surface qui se prête au phénomène de la diffusion des lacunes.

L'ensemble de cette étude tend à montrer que des propriétés nouvelles, ou du moins inhabituelles, de l'état solide peuvent être observées s'il est fait appel à des solides désorganisés ou dotés d'une importante surface spécifique.

BIBLIOGRAPHIE

1 - B.M. ARGHIROPOULOS , à paraître

2 - B. ARGHIROPOULOS, F. JUILLET, M. PRETTRE, S. TEICHNER, Compte-Rendus 1959, 249, 1895

3 - B. ARGHIROPOULOS,J. ELSTON,F. JUILLET,S. TEICHNER, Compte-Rendus 1959, 249, 2549

4 - B. ARGHIROPOULOS,J. ELSTON,P. HILAIRE,F. JUILLET,S. TEICHNER, 4e Intern.Symp.React.of Solids:AMSTERDAM(Mai-Juin 1960).Edit.Elsevier 1961, p.255 - Amsterdam

5 - T. AZUMI et S. TANI, J.Phys.Soc.Japan, 1950, 5, 6, 442

6 - R. BERNARD, Powder Metallurgy 1959, 3, 86

7 - R. CAILLAT,J.P. CUER,J. ELSTON,F. JUILLET,R. POINTUD,M. PRETTRE, S. TEICHNER, Bull. Soc. Franc. 1959, 152

8 - R. COBLE,W. KINGERY, J.Am.Ceram.Soc. 1956, 39, 11, 377

9 - R. COBLE, J. Am. Ceram.Soc. 1958, 41 , 2, p.55
Kinetics of high temperature processes 1959, M.I.T. Press

10 - J. COHEN, J. Am. Ceram. Soc. 1954, 38, 9, 441
Natl Acad.Sci. Natl Res.Conc.Publ.Mars 1958, 570,57

11 - J.P. CUER, Bull.Soc.Chim.Franc. 1961, 81, 81

12 - H. FAIRBROTHER, Proc.Roy.Soc. 1936, A 157, 50

13 - H. FRISBY,A. BISSON, Communication personnelle,M.C.A.-C.S. Saclay- C.E.A.

14 - R. GOTON,C. EYRAUD, J.Chim.Phys.et Phys.Chim.Bio.1954,51,9,438

15 - T.J. GRAY, The defect solid state.Interscience 1957, p.93-117

16 - T.J. GRAY, J.Am.Ceram.Soc. 1954, 37, 11, 534

17 - S.J. GREGG, Surface Phenomena in chemistry and biology 1958 p.195. Pergamon Press

18 - W. HARTMANN, Z.Physik, 1936, 102, 11/12, 709

19 - K. HAUFFE,A.C. VIERK, Z.Physik.chem. 1950, 196, 160

20 - H.H. HAUSNER,J.H. DEDRICK, The physics of powder metallurgy W.E. Kingston, M.Graw-Hill. N.Y.1951

21 - J.A. HEDVALL, Chalmers Tekniska Hogs.Handlinger,1954,4, 23, 151

22 - K. HELOT,G. HAASE, Z.Angew.Phys.1954, 6, 4, 157

23 - J.R. HENSLER,E.C. HENRY, J.Am.Ceram.Soc.1953, 36, 3, 76

24 - G. HERMANN,P. WAGENER in the Oxide Coated Cathode vol.II p.141, Chapman and Hall, London 1951

25 - B. IMELIK,M.V. MATHIEU,M. PRETTRE,S. TEICHNER, J.Chim.Phys.1954, 51, p. 651

26 - F.JUILLET,M. PRETTRE,S. TEICHNER, Compte-Rendus 1959, 248, 555

27 - F.JUILLET,M. PRETTRE,S. TEICHNER, Compte-Rendus 1959, 249, 1356

28 - W. KINGERY,M. BERG, J.Appl.Phys. 1955, 20, 10, 1205

29 - W. KINGERY a)Ceramic Fabrication Processes 1958 MIT PRESS
b)Kinetics of high temperature processes1959 MIT PRESS
c)Property measurements at high temperatures J.Wily and Sons N-Y. 1959

30 - W.E. KINGSTON , The Physics of Powder Metallurgy, Mc Graw-Hill N-Y. 1951

31 - K.A. KRIEGER, Ind.Eng.Chem.An.Ed. 1946, 16 , 398

32 - G.C. KUCZYNSKI a)J.Metals,1949, 1 , n°2, Trans.169
b)Acta Metallurgica,1955,4,1 - 1956, 4, 58
c)Kinetics of High Temperatures Processes 1959, M.I.T. Press
d)High-melting metals(3e Plansée seminar) p.1-12, Pergamon Press-London 1959
e)Argonne Laboratory Lemont Illinois 1958, Juillet p.56, ANL 5790
f)Communication personnelle.

33 - A.N. LULITCHEV,F.J. TCHOUPRYMINE,S.I. KOVALENKO, Zavod,Lab.1957, 23, 8, 931

34 - R. MARCELLINI, Thèse LYON 1959

35 - A. MERLIN, Thèse LYON 1955

36 - S.P. MITOFF, J.Chem.Phys. 1959, 31, 5, 1261

37 - M. PETITJEAN, Thèse LYON 1955

38 - M. PRETTRE, J.Chim.Phys.et Phys.Chim.Bio.1954, 51, 9, 392

39 - L.H. REYERSON,J.M. HONIG, J.A.C.S. 1954, 75, 3917

40 - H.E. REIS, Advances in catalysis T.IV p.88. Acad.Press.inc. Publishers 1952

41 - F.D. RICHARDSON,J.H. JEFFES, J.Iron-Steel.Inst.1945, 1960, 261

42 - J.P. ROBERTS, Metallurgia , 1950, 42, 250, 123

43 - A.S. RUSSEL et coll., Alumina properties,Alcoa,Pittsburg 1956

44 - A.S. RUSSEL,J.J. STOKES,J.A.C.S. 1947, 69, 1316

45 - Y.L. SANDLER, J.Phys.Chem. 1954, 58, 54

46 - P. SCHWED, J.of Metals 1951, 3 , Trans., p.245

47 - A.R. SHUL'MAN, J.Techn. S.S.S.R., 1940, 10, 14, 1173

48 - S. TACVORIAN, Revue de Métallurgie Française 1957, 1, 65

49 - S. TEICHNER,J.A. MORRISON, Trans.Far.Soc.1954, 51, 961

50 - S. TEICHNER, Compte-Rendus, 1953, 237, 810 et 900

51 - S. TEICHNER,F. JUILLET,B. ARGHIROPOULOS, Bull.Soc.Franc.1959, 1491

52 - S. TEICHNER, Thèse LYON 1950

53 - S. TEICHNER,B. IMELIK,Y. CARTERET, J.Chim.Phys.1951,48, 438

54 - P. TURLIER, Thèse LYON 1959

55 - E.J. VERWEY,R.W.HAAYMAN,F.C. ROMEIJN, Chem.week, blad.1948, 44, 705

56 - R.F. WALKER, J.Amer.Ceram.Soc.,1955, 38, 6, 187.

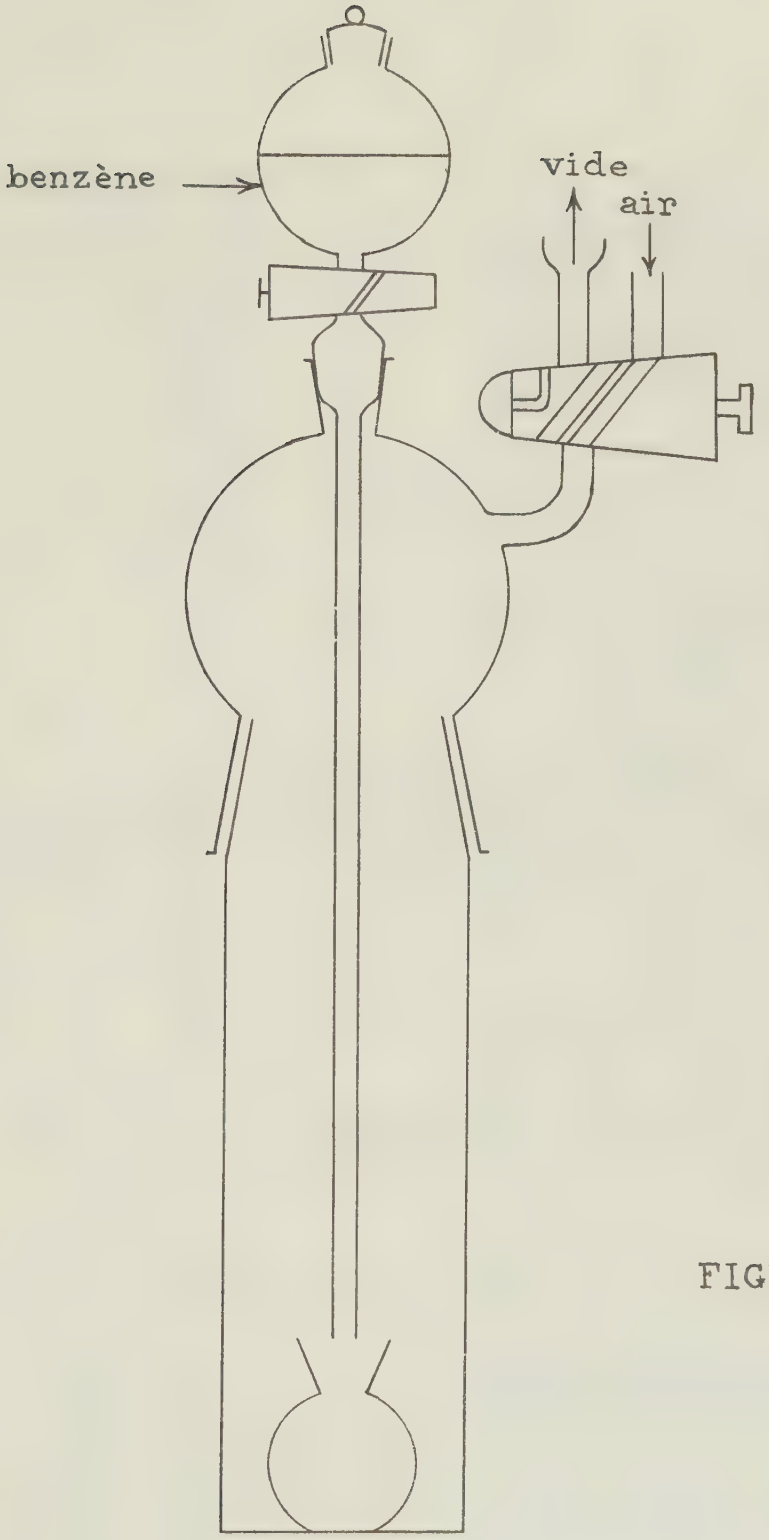
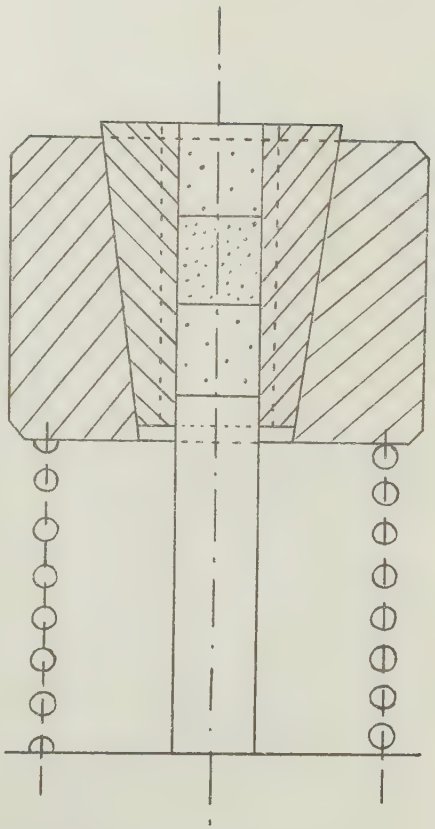
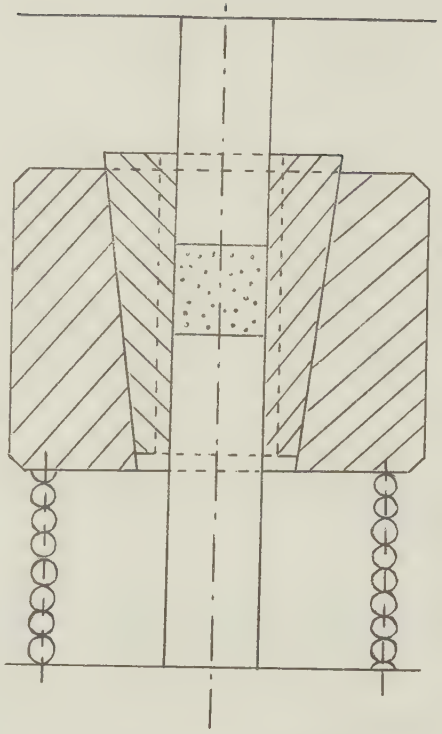


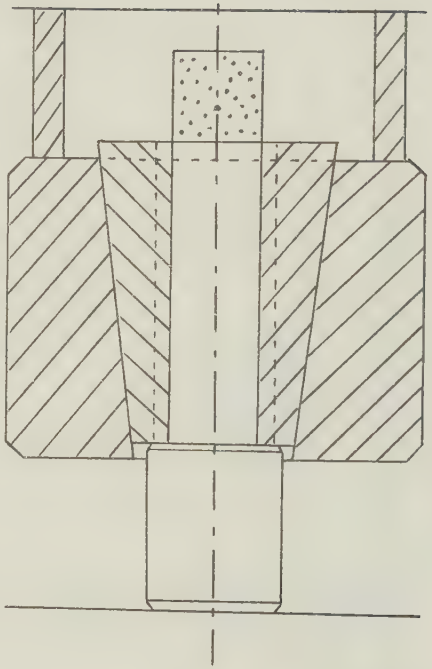
FIGURE 1.



remplissage



compression



éjection des éléments
de matrice
éjection du comprimé

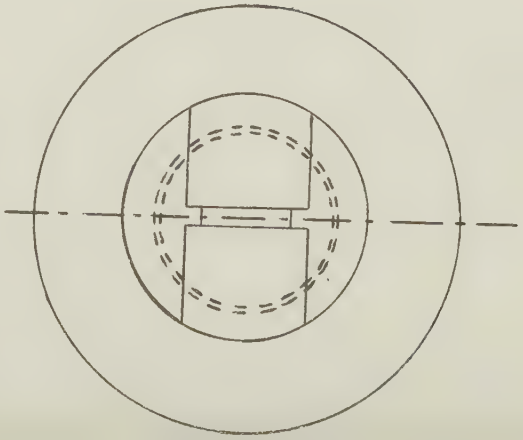
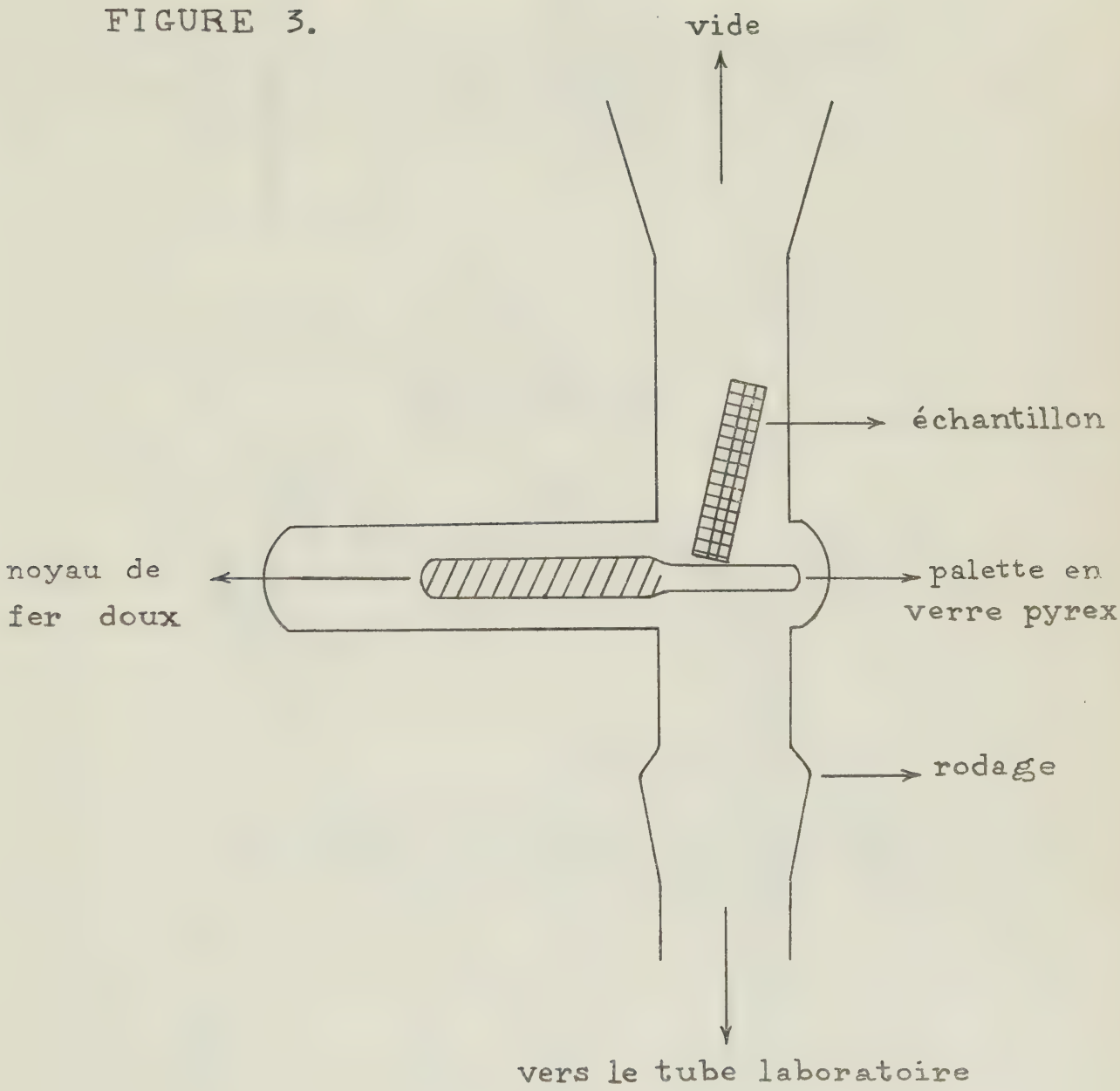


FIGURE 2.

FIGURE 3.


vide
échantillon
noyau de
fer doux
palette en
verre pyrex
rodage
vers le tube laboratoire

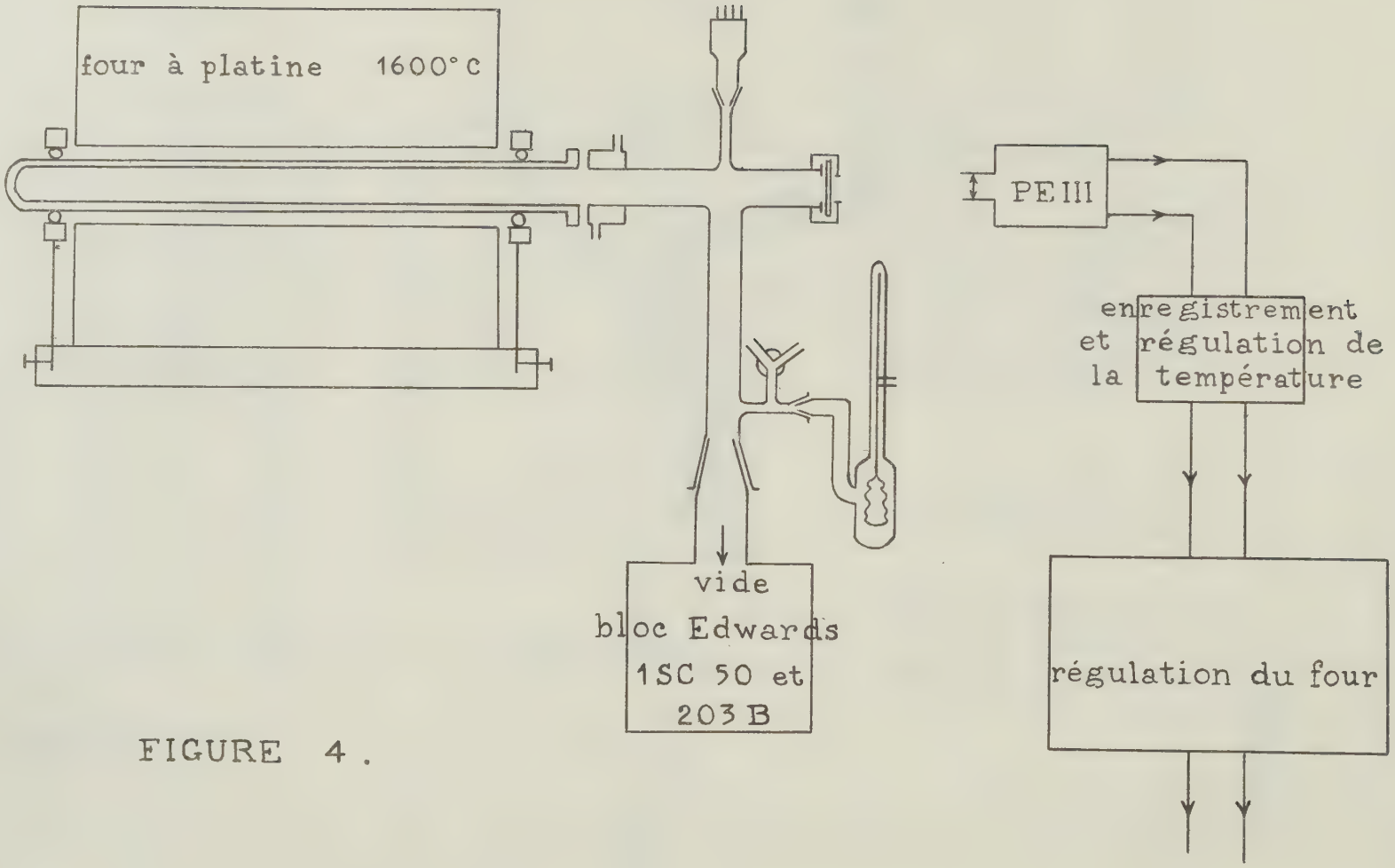


FIGURE 4 .

Four à vide ou à atmosphère contrôlée

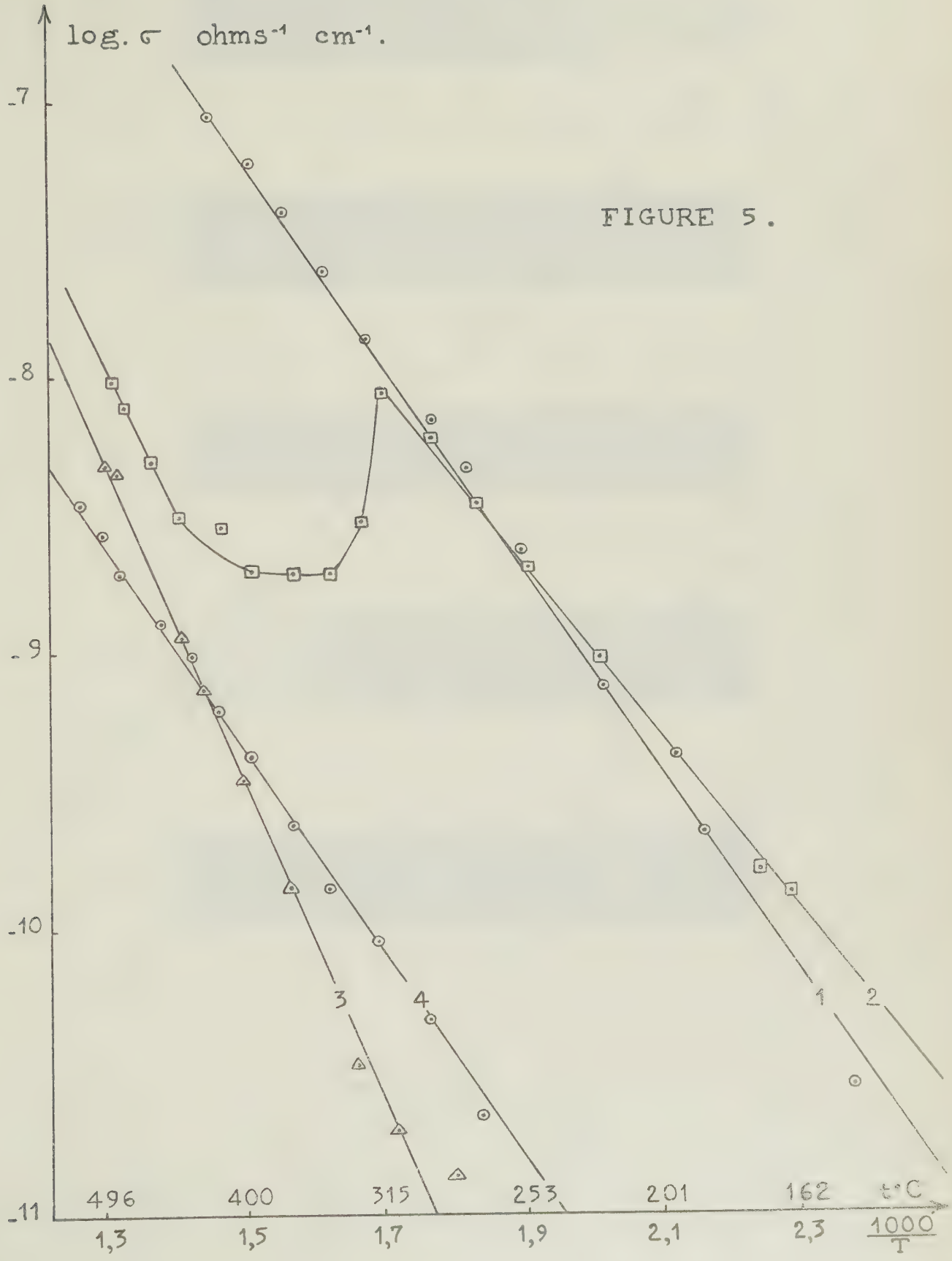

log. σ ohms⁻¹ cm⁻¹.
-7
-8
-9
-10
-11
1
2
3
4
496
400
315
253
201
162
t°C
1,3
1,5
1,7
1,9
2,1
2,3
1000/T

FIGURE 5.

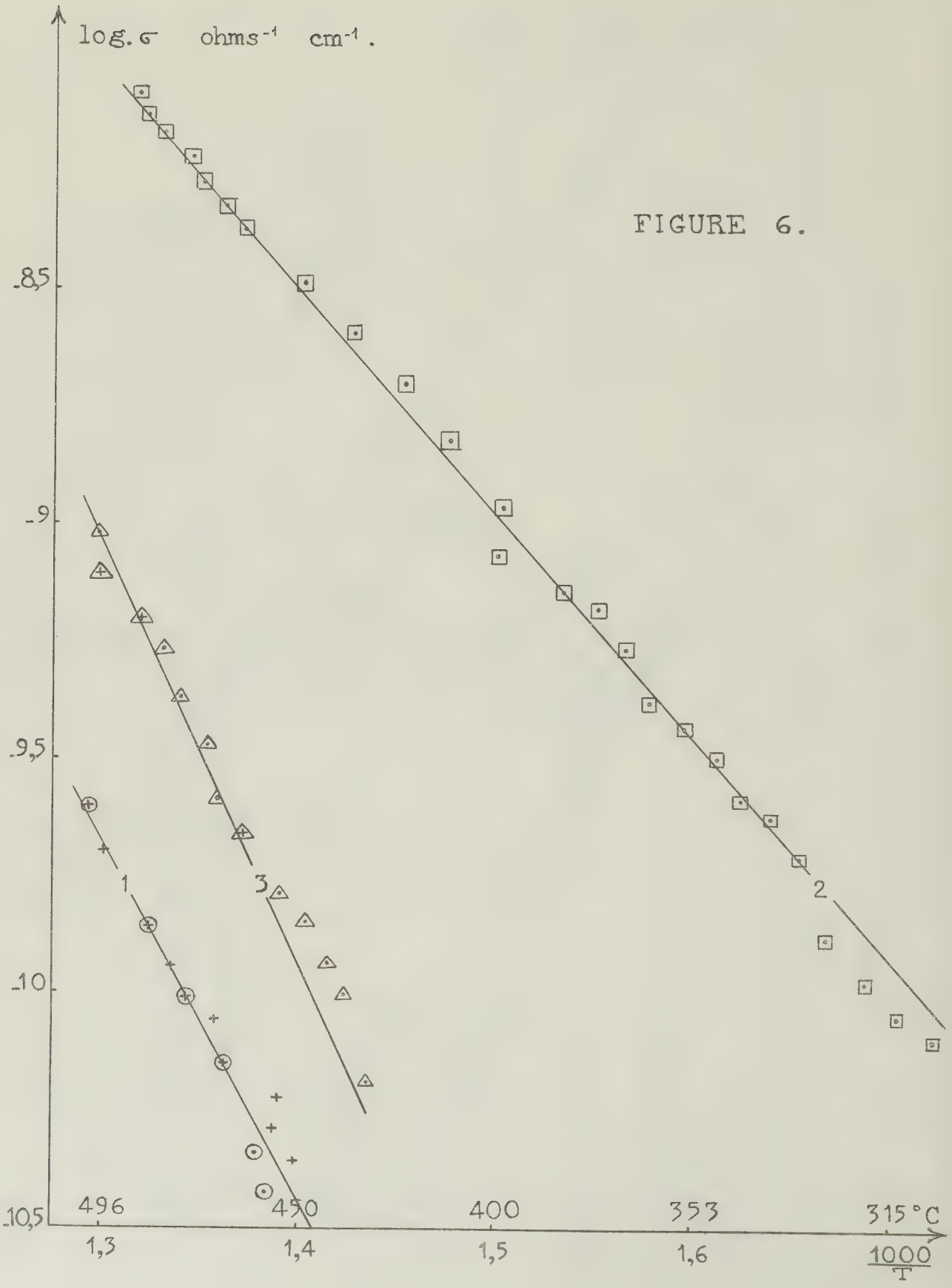
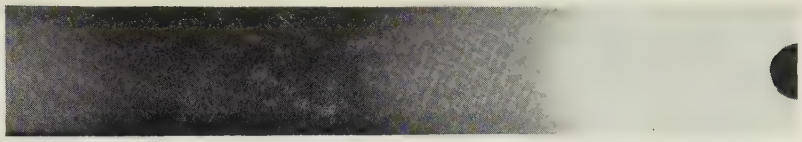
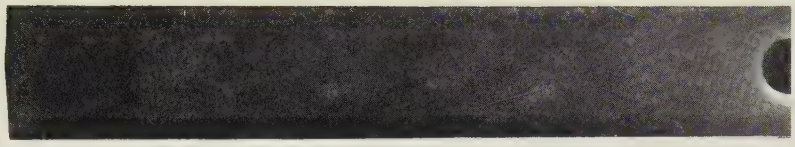

log. σ ohms⁻¹ cm⁻¹.
-8,5
-9
-9,5
-10
-10,5
1
2
3
496
450
400
353
315 °C
1,3
1,4
1,5
1,6
1000/T

FIGURE 6.

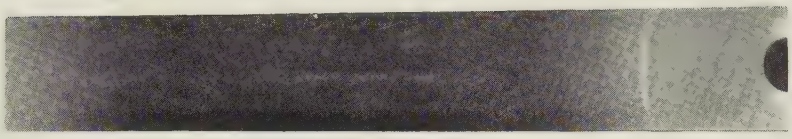
Cliché 1



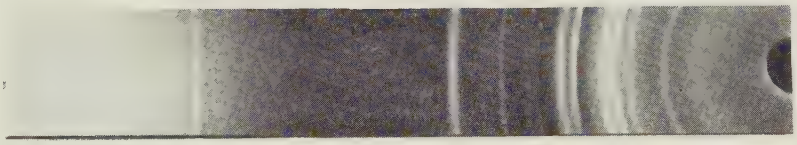
Cliché 2



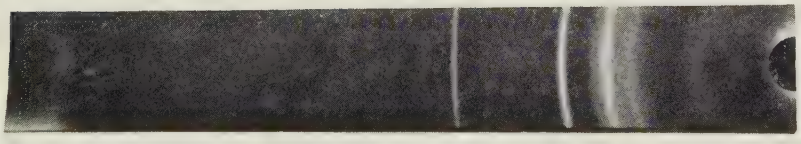
Cliché 3



Cliché 4



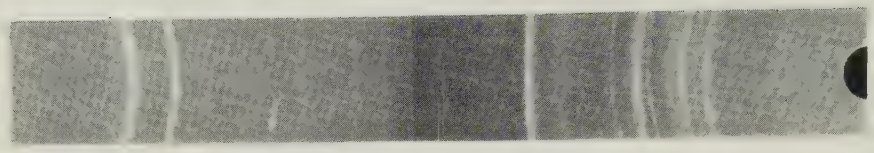
Cliché 5



Alumine amorphe

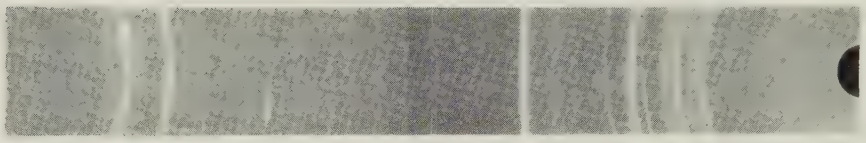
PLANCHE I

Cliché 1



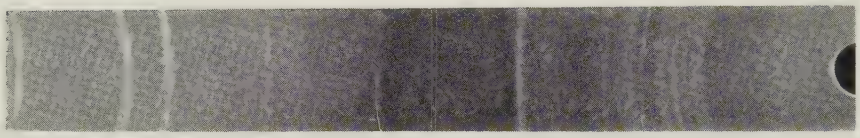
originale

Cliché 2



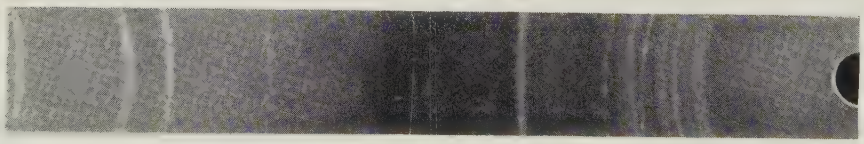
440° C air

Cliché 3



560° C vide

Cliché 4



1000° C air

Alumine cristallisée G. A. 1

PLANCHE II

Cliché 1

Poudre

Comprimé

Cliché 2

Vide 500° C

Air 500° C

} poudre

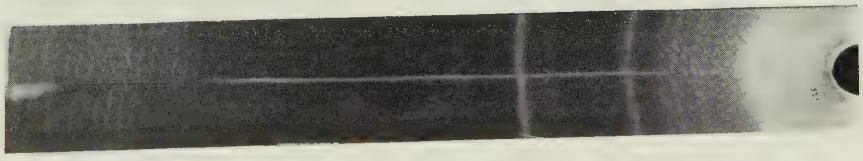
Cliché 3

Vide 500° C

Air 500° C

} comprimé

Cliché 4

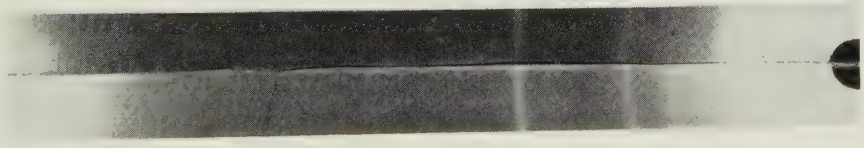


Alumine originale

10^{-6} 700° C _ 15 h.

} comprimé

Cliché 5



Alumine originale

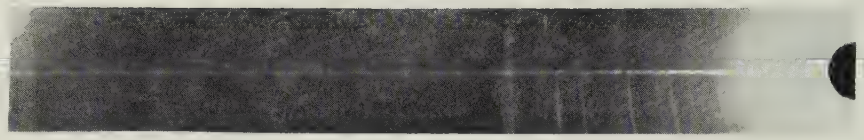
500° C _ H_2 _ 15 h.

} comprimé

Alumine cristallisée D. E.

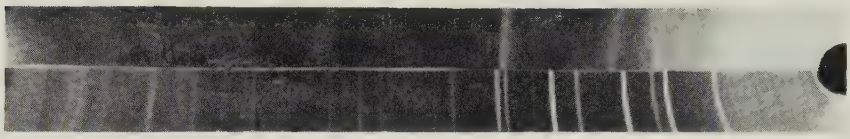
PLANCHE III

Cliché 1



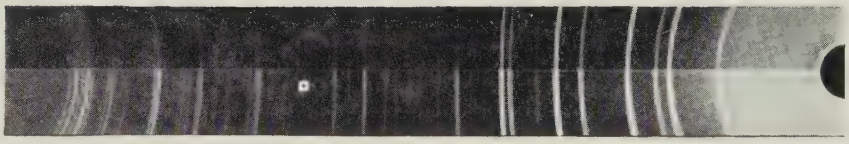
Poudre
Comprimé
} 1000° C air 15 h.

Cliché 2



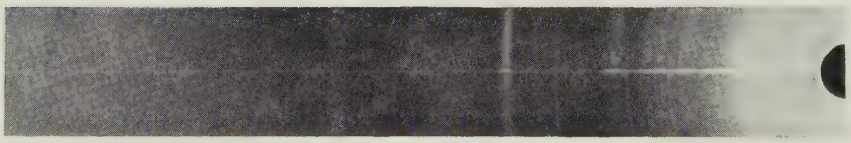
Poudre
Comprimé
} 1100° C air 15 h.

Cliché 3



Poudre
Comprimé
} 1200° C air 15 h.

Cliché 4

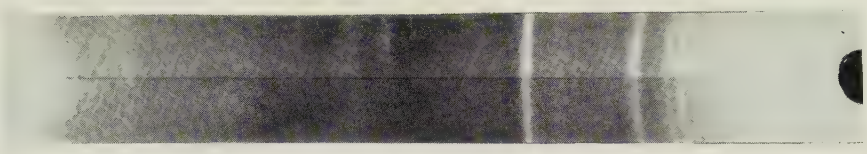


1000° C
1100° C
} $Al_2 O_3$ - (CH_3 OH) 15 h. air

Alumine cristallisée D. E.

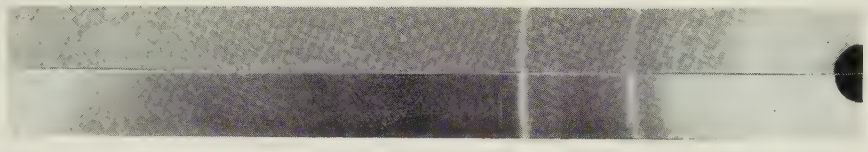
PLANCHE IV

Cliché 1



1000° C - 1 h. - air
1000° C - 5 h. - air
} Comprimé

Cliché 2



Alumine stœchiométrique
et
Alumine non stœchiométrique
chauffées à 1000° C sous vide poussé durant 15 h.

Cliché 3

Alumine non stœchiométrique
chauffée à 1000° C sous vide poussé durant 15 h.
puis
chauffée à 1000° C à l'air
durant 15 h.

Alumine cristallisée D. E.

PLANCHE V

TABLE DES MATIERES

Pages

Avant-Propos 1

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I - MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES 5

I)-Matières premières 5

- Alumines cristallisées 5
- Alumine amorphe 6

II)-Techniques expérimentales 7

- Balance Mc.BAIN 7
- Mesure de conductivité électrique..... 7
- Diffraction X 8
- Rétractométrie 9
- Détermination de la densité et de la porosité 9
- Compression 10
- Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T. 11
- Techniques annexes 11

CHAPITRE II - EVOLUTION TEXTURALE ET STRUCTURALE AUX TEMPERATURES MODEREES DE L'ALUMINE AMORPHE ET DES ALUMINES CRISTALLISEES 13

I)-Alumine amorphe 14

- Préparation de l'alumine non-stoechiométrique 14
- Propriétés de l'alumine non-stoechiométrique 14

Détermination du déficit en oxygène.. 14
Evolution texturale 16
Evolution structurale 19
Propriétés électriques 20

II)-Alumines cristallisées 21

- Etude de la stoechiométrie des alumines cristallisées 21
- Propriétés des alumines cristallisées. 21
  Evolution texturale de l'alumine G.A.1 21
  Evolution texturale de l'alumine D.E. 27
- Propriétés électriques 29
- Evolution structurale 29

pages

Conclusions 29

CHAPITRE III - EVOLUTION A TEMPERATURE MODEREE (jusqu'à 700°C) DES ALUMINES CRISTALLISEES SOUMISES A UNE CONTRAINTE 32

I)- Influence de la pression sur la stoechiométrie de l'alumine 32

II)- Conductivité électrique 34

III)- Evolution texturale 35

Influence de la pression 35
Influence de la vitesse de compression et de la durée du maintien de la pression.. 36
Influence des traitements thermiques vers 500°C et de la nature de l'atmosphère... 39

IV)- Mesures rétractométriques 40

V)- Evolution structurale 41

VI)- Densités et porosités 42

Influence de la pression 42
Influence du traitement thermique 43
Conclusions 44

CHAPITRE IV - INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES AUX TEMPERATURES ELEVEES SUR LE COMPORTEMENT DES ALUMINES CRISTALLISEES 46

I)-Alumines cristallisées à l'état pulvérulent... 46

Evolution texturale 48
Evolution structurale 48
Densités et porosités 48

II)-Alumine D.E. soumise à la compression 48

- Evolution texturale 48
Traitements thermiques des comprimés à 1000°C 48
Influence de la pression 49
Influence de la vitesse de montée de la température 49
Influence de la nature de l'atmosphère sur un comprimé d'alumine stoechiométrique 50

pages

Influence de la non-stoechiométrie de l'alumine 51
Traitements thermiques aux températures supérieures à 1000°C 52

- Evolution structurale 53
Influence du traitement thermique..... 53
Influence de la vitesse de mise en température et de la durée du traitement thermique 53
Influence de la nature de l'atmosphère et de la stoechiométrie de l'alumine 53

- Mesures rétractométriques 54
Influence de la température et de la durée de montée de celle-ci 54
Influence de la pression 56

- Densités et porosités 56
Influence de la température 56
Influence de la pression 57

Conclusions 58

RESUME et CONCLUSIONS GENERALES 61

Bibliographie 64

Figures

Planches hors-texte

Table des matières.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LE FRITTAGE A CHAUD SOUS CHARGE

Vu :
Les Membres du Jury,

MM. M. PRETTRE
S.J. TEICHNER
CH. EYRAUD

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 7 Décembre 1961

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS